

明 細 書

光電変換装置用基板、光電変換装置、積層型光電変換装置

技術分野

- [0001] 本発明は、高い光電流および光電変換効率を得ることができる光電変換装置用基板、光電変換装置、及び積層型光電変換装置に関するものである。

背景技術

- [0002] 石油等の化石燃料は、将来の枯渇が懸念されており、かつ地球温暖化現象の原因となる二酸化炭素排出の問題がある。近年、特に環境意識の高まりやシステムの低価格化などにより、太陽光発電システムの普及が拡大してきており、石油等の化石燃料の代替エネルギー源として期待されている。
- [0003] 一般的な太陽電池は、バルク太陽電池と薄膜太陽電池に分類される。バルク太陽電池とは、単結晶および多結晶シリコンや、ガリウム砒素化合物太陽電池等のバルク結晶の半導体を用いて作られるもので、現在すでに量産技術が確立されているものが多い。しかし、最近ではバルク太陽電池の急激な生産量の増加による原料不足や低コスト化が困難であるといった問題がある。それに対して、薄膜太陽電池は使用する半導体の量を大幅に減らすことができるため、原料不足問題が解消できるとともに、大幅な低コスト化の可能性をもつ次世代型の太陽電池として注目されている。具体的には、前記バルク太陽電池が数百 μm の厚さを有するのに対し、前記薄膜太陽電池は半導体層の厚さが10 μm 〜数 μm 以下である。該薄膜太陽電池の構造は、一般的に下記の2つのタイプに分類することができる。すなわち、透光性基板上に透明導電層、光電変換層、裏面電極層の順に積層し、透光性基板側から光を入射するスーパーストレートタイプと、非透光性基板上に裏面電極層、光電変換層、透明導電層及び金属グリッド電極の順に積層し、金属グリッド電極側から光を入射するサブストレートタイプである。
- [0004] 上述のように、薄膜太陽電池は使用する半導体量が少ないため、高い光電変換効率を得るためには、半導体層に入射する光を有効に利用する技術が非常に重要である。そのための技術の1つとして、光閉じ込め技術が挙げられる。光閉じ込め技術と

は、光電変換層と屈折率の異なる材料との界面に光を散乱・屈折させるような構造を形成することによって、光電変換層内での実質的な光路長を伸ばすことで光吸収量を増加させ光電変換効率を向上させる技術である。

[0005] 特に、前記スーパーストレートタイプの薄膜太陽電池において光閉じ込め効果を向上させるためには、前記透明導電層が次の2つの効果を有することが要求される。第一に、前記透明導電層における光吸収が少ないこと、すなわち、高い透過率を有することである。これにより、透光性基板側から薄膜太陽電池に入射する光をより多く光電変換層に送り込むことができる。第二に、前記透明導電層が入射光を有効に散乱・屈折させることができる構造(光閉じ込め構造)を有することである。該光閉じ込め構造としては、前記透光性基板、前記透明導電層等の表面凹凸を利用する場合が多い。また、前記光閉じ込め構造を評価する物性値の1つとしてヘイズ率が利用できることが一般的に知られており、ヘイズ率が高ければ高いほど該構造による散乱・屈折光が増加することを示す。さらに、光閉じ込め効果とは別に前記透明導電層に求められる要件として、電気抵抗(シート抵抗)が低いことも重要である。前記透明導電層は光電変換層において発生した電力を集めて取り出すための集電電極の役割も兼ねているので、シート抵抗が低ければ低いほど抵抗損失が低減され、高い光電変換効率を得ることができるのである。

[0006] 上記光閉じ込め効果を利用した従来技術として以下のようなものが挙げられる。例えば、特許文献1では透明導電層表面に形成される円形状の穴の大きさや密度、さらには穴の表面に形成される凹凸の高低差や凹凸の間隔を規定している。また、特許文献2では透明導電層表面の凹凸の高低差の二乗平均値や凹凸の傾斜角を規定している。しかし、凹凸の高低差が大きく、凹凸ピッチが小さい表面凹凸構造を有する基板を用いた場合には凹凸に起因した機械的または電氣的な欠陥が生じやすく、欠陥が光電変換装置の開放端電圧の低下や歩留まりの低下をもたらすという問題が生じる。そのため、光電変換装置の性能のばらつきが大きくなるとして、特許文献3では2層構造の透明導電層により1層目と2層目の凹凸の高低差を規定することで、光電変換ユニット層の欠陥を低減し、光電変換特性のばらつきを低減できるとしている。

[0007] また、積層型光電変換装置構造を用いることも入射光を有効利用する技術の1つである。積層型光電変換装置構造とは、入射光スペクトルを複数個の光電変換層で分割して受光するための構造であり、各波長帯域を吸収するのに適した禁制帯幅を有する半導体材料を用いた複数個の光電変換層を光の入射側から禁制帯幅の大きい順序で積層することにより、短波長の光は禁制帯幅の大きい光電変換層で長波長の光は禁制帯幅の小さい光電変換層でそれぞれ吸収させることができる。このため、光電変換層が1つの場合と比較してより広い波長帯域の太陽光を光電変換に寄与させることができるため、光電変換効率を向上させることが可能になる。ここで、前記積層型光電変換装置においては、複数の光電変換層が直列に接続されるため、開放端電圧は各光電変換層で発生する電圧の和として無駄なく利用されるが、短絡電流密度は各光電変換層で発生する光電流の中で最も小さい値によって制限されてしまうことになる。したがって、各光電変換層で発生する光電流の値を均等にするのが、入射光のエネルギーを無駄なく利用するための重要な因子となる。各光電変換層で発生する光電流の値を均等化する方法としては、各光電変換層の膜厚を制御する方法が一般的であるが、隣り合う2つの光電変換層間に中間層を設けることで各光電変換層に入射する光の量を制御するという方法も知られている。前記中間層を設けた場合、中間層に達した光の一部を反射し、残りの光を透過させるため、中間層よりも光入射側の光電変換層(トップセル)内への入射光量を増加させる一方で、光入射と反対側の光電変換層(ボトムセル)内への入射光量を減少させるという各光電変換層への入射光量制御効果がある。中間層に望まれる特性としては、少なくともボトムセルで光吸収可能な波長領域において光吸収係数が小さいこと、及び大きな直列抵抗を生じない程度の電気伝導率を有していることの2つであり、この条件を満たす材料を用いることが望ましい。

[0008] さらに、特許文献4に開示されているように、中間層の上面に10〜50nmの範囲内の平均凹凸ピッチを有する表面形状がある場合には、トップセル内への入射光量を増加させる一方で、ボトムセル内への入射光量を減少させるという効果自体には変化はないものの、中間層上面の表面形状による光散乱・屈折等の光閉じ込め効果により、トップセル及びボトムセルの両方において発生する光電流値をそれぞれ向上さ

せることができる。これにより、タンデム型薄膜光電変換装置の変換効率を向上させている。

特許文献1:特開2002-314109号公報

特許文献2:特開2002-141525号公報

特許文献3:特開2000-252500号公報

特許文献4:特開2003-347572号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] (第1の課題)

しかしながら、上述したように、前記透明導電層を高透過率かつ高ヘイズ率とすることにより光閉じ込め効果を向上させるためには、以下に述べるような課題を解決する必要がある。

[0010] 第一に、前記透明導電層を高透過率にするということは、換言すれば該透明導電層における光吸収を少なくするということであり、そのためには該透明導電層の膜厚を薄くする必要がある。しかし、該透明導電層の膜厚を薄くするにつれてシート抵抗が高くなり直列抵抗損失が増加するため、光電変換装置の光電変換効率が低下してしまう。また、膜厚を薄くすると表面凹凸を形成したときの高低差が小さくなり、ヘイズ率は低下する。

[0011] 第二に、透明導電層を高ヘイズ率とするために表面に大きな凹凸形状を形成するためには、透明導電層の膜厚が厚いことが必要となる。しかし、膜厚を厚くすると透明導電層中での光吸収量が増加するため透過率は低下し、光電変換効率が低下する。

[0012] 従って、高ヘイズ率と高透過率、および低シート抵抗の条件を同時に満たす透明導電層を作製することは困難である。

[0013] また、特許文献1及び特許文献2に記載の従来技術は、透明導電層表面の凹凸による光散乱を増加させるためのもので透明導電層の透過率を高めることはできない。

[0014] また、特許文献3に記載の従来技術は、透明導電層の凹凸形状に起因する機械的または電氣的な欠陥の発生を抑制することはできるが、第1の透明導電層の上に第2

の透明導電層を形成することにより透明導電層全体の膜厚が増加し、透過率の低下を招くため、光電変換装置の光電流を増加することはできない。

[0015] 本発明は、係る事情に鑑みてなされたものであり、透明導電層の膜厚が厚い場合であっても高透過率を確保できる光電変換装置用基板、高透過率及び高ヘイズ率を両立させることができる光電変換装置用基板、高透過率、高ヘイズ率、及び低シート抵抗を同時に達成することができる光電変換装置用基板を提供するものである。

[0016] (第2の課題)

また、積層型光電変換装置構造においては、上述したように、前記中間層を設けた場合には、該中間層における光反射及び光吸収によりボトムセル内への入射光量を減少させてしまうという現象が避けられないため、光の利用効率を制限してしまっているという課題がある。

[0017] 本発明は、係る事情に鑑みてなされたものであり、中間層でのボトムセルで利用可能な波長に対する光反射を抑制し、ボトムセル内への入射光量を増加させることができる積層型光電変換装置を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0018] 本発明は、第1及び第2の発明を含み、上記第1の課題を解決するために、第1の発明が提供され、上記第2の課題を解決するために、第2の発明が提供される。

(第1の発明)

第1の発明の光電変換装置用基板は、基板の少なくとも一部の表面領域上に形成された第1の透明導電層を備え、第1の透明導電層は、基板を露出させる少なくとも1つの開口部を有する。

また、第1の透明導電層は、その表面上に凹凸を有することが好ましい。

また、第1の発明の光電変換装置用基板は、第1の透明導電層上に、第1の透明導電層の開口部を被覆する第2の透明導電層をさらに備えることが好ましい。

(第2の発明)

第2の発明の積層型光電変換装置は、複数の光電変換層を重ねて備え、隣接する少なくとも1組の光電変換層は、中間層を挟持し、中間層は、少なくとも1つの開口部を有し、中間層を挟持する1組の光電変換層は、前記開口部を介して互いに接触す

る。

発明の効果

[0019] (第1の発明の効果)

第1の発明によれば、第1の透明導電層が少なくとも1つの開口部を有しており、光は開口部を高い透過率で通過することができる。従って、第1の発明によれば、第1の透明導電層の膜厚が厚い場合であっても、第1の透明導電層の透過率を実質的に大きくすることができる。また、第1の発明に係る光電変換装置用基板を用いて光電変換装置を製造すると、その光電変換効率を大きくすることができる。

[0020] また、第1の透明導電層がその表面上に凹凸を有することにより、第1の透明導電層のヘイズ率を大きくすることができる。従って、この場合、高透過率及び高ヘイズ率を両立させることができる。また、この光電変換装置用基板を用いて光電変換装置を製造すると、その光電変換効率をさらに大きくすることができる。

[0021] また、第1の発明の光電変換装置用基板が、第1の透明導電層上に、第1の透明導電層の開口部を被覆する第2の透明導電層をさらに備えることにより、透明導電層全体のシート抵抗を小さくすることができる。また、第2の透明導電層の膜厚を、第1の透明導電層よりも薄く形成することができ、透明導電層全体の透過率の低下を小さくすることができる。従って、この場合、高透過率、高ヘイズ率、及び低シート抵抗を同時に達成することができる。また、この光電変換装置用基板を用いて光電変換装置を製造すると、その光電変換効率をさらに大きくすることができる。

[0022] (第2の発明の効果)

中間層を挟持する1組の光電変換層の何れか一方がトップセルとなり、他方がボトムセルとなる。

第2の発明によれば、中間層が少なくとも1つの開口部を有しているので、中間層に到達した光は、高い透過率で中間層を透過する。このため、ボトムセル内への入射光量が増加する。

第2の発明によれば、中間層に形成する開口部のサイズ又は密度などを調節することによって、ボトムセル内への入射光量を調節することができる。従って、ボトムセルとトップセルの短絡電流密度が等しくなるように、開口部を形成することができ、高効

率な積層型光電変換装置を得ることができる。

[0023] また、通常、トップセルは、禁制帯幅が大きい材料で形成されるので、トップセルでは、短波長光が多く吸収され、長波長光はあまり吸収されない。従って、この場合、中間層には、長波長光が多く到達する。中間層が開口部を有しない場合、この長波長光の多くが反射され、光電変換に利用されなかったが、第2の発明によれば、中間層が開口部を有するので、この長波長光は効率的に中間層を透過し、ボトムセルにおいて光電変換に寄与する。このように、第2の発明によれば、長波長光の利用効率を高めることができる。

[0024] また、このように、第2の発明によれば、特に、長波長光の利用効率を高めることができ、また、開口部のサイズ又は密度などを調節することによって、トップセル、ボトムセル共に高い電流値が実現できるため、光電変換効率が高い積層型光電変換装置を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0025] [図1]第1の発明に係る、実施例1に係る光電変換装置用基板を示す断面図である。
[図2]第1の発明に係る、実施例2に係る光電変換装置用基板を示す断面図である。
[図3]第1の発明に係る、実施例3に係る光電変換装置を示す断面図である。
[図4]第1の発明に係る、実施例4に係る光電変換装置を示す断面図である。
[図5]第1の発明に係る、実施例5に係る積層型光電変換装置を示す断面図である。
[図6]第1の発明に係る、実施例6に係る積層型光電変換装置を示す断面図である。
[図7]第1の発明に係る、実施例7に係る積層型光電変換装置を示す断面図である。
[図8]第1の発明に係る、実施例8に係る積層型光電変換装置を示す断面図である。
[図9]第1の発明に係る、実施例9に係る積層型光電変換装置を示す断面図である。
[図10]第1の発明に係る、実施例10に係る積層型光電変換装置を示す断面図である。
[図11]第1の発明に係る、実施例11に係る積層型光電変換装置を示す断面図である。
[図12]第1の発明に係る、実施例12に係る積層型光電変換装置を示す断面図である。

[図13]第1の発明に係る、実施例13から21に係る、第1の透明導電層の開口率と短絡電流密度との関係を示すグラフである。

[図14]第1の発明に係る、実施例22から28に係る、第2の透明導電層の膜厚と光電変換効率との関係を示すグラフである。

[図15]第2の発明に係る、実施例37〜47に係る、積層型光電変換装置の構造を示す断面図である。

[図16]比較例6に係る、積層型光電変換装置の構造を示す断面図である。

[図17]第2の発明に係る、中間層の開口部の形状を示す平面図である。

[図18]第2の発明に係る、中間層の開口部の形状を示す平面図である。

[図19]第2の発明に係る、中間層の開口部の形状を示す平面図である。

[図20]第2の発明に係る、実施例38〜47及び比較例7〜8に係る、中間層の開口率と短絡電流密度との関係を示すグラフである。

[図21]第2の発明に係る、実施例38〜47及び比較例7〜8に係る、中間層の開口率と光電変換効率との関係を示すグラフである。

符号の説明

[0026] 1、21 光電変換装置用基板

31、41 光電変換装置

51、61、71、81、91、101、111、121 積層型光電変換装置

3 透光性基板

5 第1の透明導電層

7 開口部

9 凹凸

11 第2の透明導電層

13 光電変換層

13a p型半導体層

13b i型半導体層

13c n型半導体層

15 裏面電極層

15a 裏面透明導電層
15b 導電層
23 第1の光電変換層
25 第2の光電変換層
27 第1の中間層
28 凹凸
29 開口部
33 第2の中間層33
52 従来例1についてのデータ
53 実施例13から21についてのデータ
54 比較例4についてのデータ
56 実施例17についてのデータ
57 実施例22から28についてのデータ
201 透光性基板
203 前面透明導電層
205 第1の光電変換層
205a、209a p型半導体層
205b、209b i型半導体層
205c、209c n型半導体層
207、217、271、272、273 中間層
208、281、282、283、284 開口部
209 第2の光電変換層
211 裏面電極層
211a 裏面透明導電層
211b 導電層
214 各開口部の幅(線分)
215 積層型光電変換装置の幅(線分)
発明を実施するための最良の形態

[0027] (第1の発明についての実施形態)

1. 第1の実施形態

第1の発明の第1の実施形態に係る光電変換装置用基板は、基板の少なくとも一部の表面領域上に形成された第1の透明導電層を備え、第1の透明導電層は、基板を露出させる少なくとも1つの開口部を有する。

[0028] 1-1. 基板

スーパーストレートタイプ構造を有する光電変換装置においては、上記基板として透光性基板が用いられるが、サブストレートタイプ構造を有する光電変換装置においては、上記基板としてステンレスなどの不透光性基板を用いてもよい。以下、スーパーストレートタイプ構造を有する光電変換装置用の基板について説明するが、サブストレートタイプ構造を有する場合でも同様に適用できる。透光性基板の材料として、ガラス、又はポリイミド系やポリビニル系の耐熱性を有する樹脂、さらにはそれらが積層されたもの等、種々のものを使用できる。透光性基板の厚さは、特に限定されるものではないが、構造を支持できる適当な強度や重量を有するようなものであればよい。また、表面に凹凸が形成されていてもよい。さらには、それらの表面に金属膜、透明導電膜、あるいは絶縁膜等を被覆したものであってもよい。

[0029] 1-2. 第1の透明導電層

第1の透明導電層は、透光性基板の少なくとも一部の表面領域上に形成されていてもよく、透光性基板表面全体上に形成されていてもよい。

[0030] 第1の透明導電層は、透明導電性の材料からなり、例えば、ITO、酸化錫、及び酸化亜鉛等の透明導電性膜を用いるとよい。なお、第1の透明導電層の材料中に微量の不純物が添加されていてもよい。例えば、酸化亜鉛が主成分である場合には、 $5 \times 10^{20} \sim 5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 程度のガリウムやアルミニウムやボロンといった第IIIB族元素、あるいは銅のような第IB族元素が含有されることにより抵抗率が低減するため、電極として使用するのに適している。第1の透明導電層は、スパッタリング法、常圧CVD法、減圧CVD法、MOCVD法、電子ビーム蒸着法、ゾルゲル法、電析法、スプレー法等の公知の方法により作製できる。また、第1の透明導電層は、その膜厚が、好ましくは、500～1300nm程度である。

[0031] 1-3. 第1の透明導電層の開口部

第1の透明導電層は、少なくとも1つの開口部を有する。第1の透明導電層の実質的な透過率を効果的に向上させるため、第1の透明導電層は、複数の開口部を有していることが好ましい。少なくとも1つの開口部は、第1の透明導電層の少なくとも一部の領域に形成されていればよいが、第1の透明導電層全体に均等に分散されていることが好ましい。開口部は、透明導電層を光学顕微鏡等で観察することにより確認することができる。ここで、例えば特開平11-186573の従来技術の項に記載のように、1枚の絶縁基板上に複数の光電変換セルが電氣的に直列接続された集積型構造とするために設けられる透明電極分割溝は、上記開口部には含まれないものとする。より詳細には、上記集積型薄膜光電変換装置において、上記光電変換セル同士の電氣的分離を目的としてレーザースクライブ法等により透明電極が分割されることにより、該透明電極上に絶縁基板が露出する開口部が形成されるが、これは透明電極の透過率向上を目的とするものではないので、第1の発明の請求範囲には該当しない。

[0032] 第1の透明導電層の開口部は、例えば、該第1の透明導電層上に開口部を有するレジストを形成したのち、ドライエッチング法、ウェットエッチング法等を行うことにより形成することができる。前記レジストとしては、例えばフォトリソグラフィなどを用いることができる。また、レジストを形成することなく上記エッチング法を行った場合には、上記第1の透明導電層の表面上に、何らかの凹凸形状が同時に形成される場合が多い。前記ドライエッチング法は、プラズマ放電によりエッチングガスをイオン化またはラジカル化して照射し、物理的または化学的にエッチングする。物理的なエッチングにはエッチングガスとしてArなどの不活性ガスが用いられ、化学的エッチングにはエッチングガスにフッ素系ガスとして CF_4 、又は SF_6 など、塩素系ガスとして CCl_4 、又は SiCl_4 などが用いられる。前記ウェットエッチング法としては、第1の透明導電層を酸またはアルカリ溶液中に浸す方法などを用いることができる。この際、使用できる酸溶液としては塩酸、硫酸、硝酸、フッ酸、酢酸、蟻酸、又は過塩素酸等の1種または2種以上の混合物が挙げられる。アルカリ溶液としては水酸化ナトリウム、アンモニア、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、又は水酸化アルミニウム等の1種または2種以上の混合物

が挙げられる。

第1の発明によれば、光は開口部を高い透過率で通過することができるため、第1の透明導電層の膜厚が厚い場合であっても、第1の透明導電層の透過率を実質的に大きくすることができる。

[0033] また、第1の透明導電層は、その表面上に凹凸を有してもよい。この凹凸は、第1の透明導電層と、その上に形成される光電変換層との界面において、光電変換装置内に入射してきた光を屈折・散乱させる。その結果、入射光の光路長が長くなることで光閉込効果を高め、実質的に前記光電変換層で利用できる光量を増やすことができる。

[0034] 第1の透明導電層は、開口部を有しているので、第1の透明導電層の膜厚が厚い場合であっても、第1の透明導電層の透過率を実質的に大きくすることができ、かつ、その厚い透明導電層の表面上に凹凸が形成されているので、第1の透明導電層のヘイズ率を大きくすることができる。従って、この場合、高ヘイズ率及び高透過率を両立させることができる。

[0035] 第1の透明導電層上に形成される凹凸は、前記開口部の形成と同様に、第1の透明導電層の表面に対するドライエッチング法、又はウェットエッチング法等を用いて形成することができる。

[0036] このような方法で第1の透明導電層をエッチングすると、第1の透明導電層に凹凸が形成される。エッチングを進めるにつれて、凹凸は次第に大きくなり、最終的に凹部が透光性基板に到達し、第1の透明導電層に開口部が形成される。エッチングの進行の程度は、エッチング時間などによって制御することができる。

[0037] また、はじめに凹凸形状を形成した後、上述した方法で開口部を形成してもよい。上記のようなエッチング等を行わずに第1の透明導電層に凹凸形状を形成する方法としては、サンドブラストのような機械加工による方法が挙げられる。さらに、CVD等による透明導電膜堆積時に、透明導電膜材料の結晶成長により形成される表面凹凸を利用する方法、結晶成長面が配向しているために規則的な表面凹凸が形成されることを利用する方法、およびゾルゲル法やスプレー法による透明導電膜形成時に結晶粒径に依存した凹凸が形成されることを利用した方法を用いることもできる。

[0038] 1-4. 第1の透明導電層の開口率、開口部の平均半径

第1の透明導電層の開口率が0.8〜37%であり、かつ、開口部の平均半径が3.13 μm 以下であることが好ましい。なぜなら、この場合、第1の透明導電層の表面上に凹凸を形成したときに、高透過率及び高ヘイズ率を両立させることができるからである。また、このような開口部を形成することにより、例えば、第1の透明導電層のヘイズ率が65〜78%であり、かつ、基板及び第1の透明導電層を通過する光の透過率が78〜84.3%であるような光電変換装置用基板を形成することができる。ここでの「ヘイズ率」及び「透過率」は、何れも、550nmの光を用いて測定したときの値である。なお、一般にヘイズ率の大きさは測定波長に依存するが、波長550nmでのヘイズ率が30%以上の場合には、800nm以上の長波長光に対するヘイズ率も高くなることが実験的に明らかになった。従って、550nmでのヘイズ率を、短波長から長波長に至る広い範囲の光に対する光閉じ込め効果に対する指標として用いることができる。そのため、後に述べる実施例では550nmでのヘイズ率のみを求め、これを光閉じ込め効果に対する指標として用いている。

[0039] 第1の透明導電層の開口率が0.8〜37%であることが好ましいのは、0.8%以上の場合には、第1の透明導電層の透過率が大きくなり、37%以下の場合に、第1の透明導電層のヘイズ率の低下が抑制されるからである。

[0040] また、開口部の平均半径が3.13 μm 以下であることが好ましいのは、3.13 μm 以下の場合に、第1の透明導電層のヘイズ率の低下が抑制されるからである。一方、開口部の平均半径の下限については、開口率が0.8〜37%であれば、特に限定されるものではないが、光電変換に寄与させるべき波長の十分の一以上の直径を有していることが該波長の光に対する透過率向上の観点から望ましい。例えば太陽電池で考えた場合、太陽光スペクトルの近似として一般的に用いられる6000Kの黒体放射スペクトルの下限である150nmの波長の光に対して十分な透過率向上効果が得られるためには、該波長の十分の一である15nm以上の直径(7nm以上の平均半径)をもつ開口部が存在していることが好ましい。

[0041] ここで、「第1の透明導電層の開口率」は、(1)所定の範囲(例えば、0.1mm×0.1mmの範囲)を約3000倍の光学顕微鏡で観察し、(2)その範囲に含まれる全ての

開口部の面積を足し合わせ、(3)足し合わせた開口部の面積を上記所定の範囲の面積で除することによって、求めることができる。また、「開口部の平均半径」は、(1)所定の範囲(例えば、0.1mm×0.1mmの範囲)を約3000倍の光学顕微鏡で観察し、(2)その範囲に含まれる各開口部 n (k 個の開口部が存在するとする。)について、下記の数式1に基づいて半径 r_n を求め、(3)求めた半径 r_n の平均値を計算することによって、求めることができる。また、単位面積あたりの開口部の数を「開口部密度」と定義する。

[0042] (数1)

$$r_n = (S_n / \pi)^{1/2}$$

上記の数式において、 $n=1, 2, \dots, k$ であり、 r_n は各開口部 n の半径であり、 S_n は各開口部 n の面積である。

[0043] また、「開口部」とは、第1の透明導電層が十分に薄くされた、又は完全に除去された領域であって、光学顕微鏡で観察したときの光透過率が実質的に一定である領域を意味する。

[0044] 1-5. 第2の透明導電層

また、本実施形態に係る光電変換装置用基板は、第1の透明導電層上に、第1の透明導電層の開口部を被覆する第2の透明導電層をさらに備えてもよい。

[0045] この場合、透明導電層全体のシート抵抗を小さくすることができるので、光電変換装置のシリーズ抵抗を低減し、ひいては変換効率を向上させることができる。

[0046] また、第2の透明導電層の膜厚は、第1の透明導電層よりも薄く形成することができ、透明導電層全体の実質的な透過率の低下を小さくすることができる。また、この場合、第1の透明導電層の開口部での透過率及び開口部以外の部分の凹凸形状を大きく変化させない。従って、この場合、低シート抵抗、高ヘイズ率、及び高透過率を同時に達成することができる。

[0047] 具体的には、第2の透明導電層の膜厚は、好ましくは、10～100nmである。10nm以上の場合に、低いシート抵抗を実現でき、100nm以下の場合に、高い透過率を実現できるからである。

[0048] なお、第2の透明導電層を備える場合、第1の透明導電層の開口部は第2の透明

導電層によって被覆されるが、この場合であっても、第1の透明導電層の開口部は、光学顕微鏡により、光透過率の違いから識別可能である。また、この場合、上で定義した「開口部」は、透明導電層が薄く形成された領域であって、光学顕微鏡で観察したときの光透過率が実質的に一定である領域を意味すると定義することも可能である。

[0049] また、第2の透明導電層は、その表面上に凹凸を有していることが好ましい。この場合、さらに、光電変換効率を向上させることができるからである。

第2の透明導電層は、第1の透明導電層と同様の材料群、および製法群で形成することができる。

[0050] なお、第1及び第2の透明導電層は、その合成されたシート抵抗が $5\sim 25\ \Omega/\square$ であることが好ましい。「合成されたシート抵抗」とは、第1及び第2の透明導電層からなる透明導電層全体のシート抵抗を意味する。

ここで、合成されたシート抵抗が $5\ \Omega/\square$ 以上であれば、第2の透明導電層の膜厚が十分に薄いので、高い透過率を達成でき、 $25\ \Omega/\square$ 以下であれば、シリーズ抵抗が小さくなり、形状因子を高くすることができる。これにより、本実施形態の基板を用いて製造された光電変換装置の光電変換効率が向上する。

[0051] なお、第1の透明導電層上に、第1の透明導電層の開口部を被覆する金属膜をさらに備えてもよい。

[0052] 2. 第2の実施形態

第1の発明の第2の実施形態に係る光電変換装置は、第1の実施形態の光電変換装置用基板上に、光電変換層と、裏面電極層とがこの順で積層されている。以下、スーパーストレートタイプ構造を有する光電変換装置について説明するが、サブストレートタイプ構造を有する場合でも同様に適用できる。

[0053] 第1の実施形態の基板上に、光電変換層を形成しているので、光電変換層に入射する光の量を増加させることができ、光電変換装置の短絡電流密度を向上させることができる。

[0054] 2-1. 光電変換層

光電変換層は、第1の実施形態の光電変換装置用基板上に形成される。光電変換

層は、通常、p型半導体層およびn型半導体層を有するpn接合、もしくはp型半導体層、真性(i型)半導体層、およびn型半導体層を有するpin接合により形成されるが、p型半導体層とn型半導体層のどちらか一方のみを有するショットキー接合やその他公知の半導体接合により形成されていてもよい。また、前記真性半導体層は、光電変換機能を損なわない限り、弱いp型またはn型の導電型を示すものであってもよい。

[0055] 上述の各半導体層を構成する材料としては、シリコン等の元素半導体、シリコンに炭素やゲルマニウムまたはその他の不純物が添加されたシリコン合金、ガリウム砒素やリン化インジウムなどのIII-V族化合物半導体、テルル化カドミウムや硫化カドミウムなどのII-VI族化合物半導体、銅-インジウム-ガリウム-セレンなどの多元系化合物半導体、酸化チタン等の多孔質膜に色素等を吸着させたものなどが挙げられる。これらの製法としては、MBE法、CVD法、蒸着法、近接昇華法、スパッタ法、ゾルゲル法、スプレー法、スクリーン印刷法等の公知の作製方法を半導体材料に応じて適宜用いることができる。上記CVD法としては、常圧CVD、減圧CVD、プラズマCVD、熱CVD、ホットワイヤーCVD、MOCVD法等が挙げられる。

[0056] 光電変換層が水素化微結晶シリコンを用いて形成されたpin接合からなる場合を例にあげて、光電変換層の形成方法について説明する。なお、水素化微結晶シリコンとは、結晶シリコン薄膜をプラズマCVD法などの非平衡プロセスを用いて低温で作製した場合、結晶粒径が小さく(数十から千Å程度)、アモルファスシリコンとの混合相になる場合が多いが、このような状態の薄膜を総称したものである。

[0057] 光電変換層は、p型半導体層及びi型半導体層及びn型半導体層から成り、光入射側からpinの順に堆積し、形成する。ここで、nipの順に堆積して形成することも可能である。p型半導体層は、水素化微結晶シリコン半導体に、ボロン、アルミニウム等のp導電型となる不純物原子がドーピングされたものである。i型半導体層は、特に不純物を添加していない水素化微結晶シリコン半導体である。ただし、実質的に真性半導体であれば、少量の不純物元素が含まれていてもよい。n型半導体層は、上記半導体層に、リン、窒素、酸素等のn導電型となる不純物原子がドーピングされたものである。ここで、上述の各半導体層は、炭素やゲルマニウムなどの元素を添加して禁制帯幅を変化させたシリコン合金を適宜用いてもよい。

[0058] また、i型半導体層（光活性層）の膜厚は、特に限定されるものではないが、光電変換機能を損なわないことおよび製造コストを低減することの各観点から、 $1\mu\text{m}$ – $10\mu\text{m}$ 程度が望ましい。p型半導体層及びn型半導体層は光活性層ではないため、その膜厚は、光電変換機能を損なわない範囲で薄いほうがよい、したがって、特に限定されるものではないが、 100nm 以下が望ましい。

[0059] 裏面電極層は、導電層が少なくとも1層以上あればよく、光反射率が大きく導電率が高い程好ましい。これらを満たす材料として、光反射率の高い銀、アルミニウム、チタン、パラジウム等の金属材料やその合金が用いられ、CVD法、スパッタリング法、真空蒸着法、電子ビーム蒸着法、スプレー法、スクリーン印刷法等により光電変換層の上に形成される。

また、裏面電極層は、光電変換層上に順次積層された裏面透明導電層と、導電層からなることが好ましい。裏面透明導電層を備えることにより、入射光に対する光閉じ込め向上効果や光反射率向上効果が得られ、さらに、導電層中に含まれる元素の光電変換層への拡散を抑制することができる。

このように、裏面電極層は、光電変換層で吸収しきれなかった光を反射して、再度光電変換層に戻すことで光電変換効率を向上させることが期待できる。ただし、第1の発明をサブストレートタイプ構造に適用する場合には、前記裏面電極層として、櫛形など表面を一様に覆わないグリッド形状であることが望ましい。

[0060] 以上の構成により、第1の実施形態の光電変換装置用基板を用いた、光電変換効率の高い光電変換装置を得ることができる。

[0061] 3. 第3の実施形態

第1の発明の第3の実施形態に係る積層型光電変換装置は、第1の実施形態の光電変換装置用基板上に、複数の光電変換層と、裏面電極層とがこの順で積層される。以下、スーパーストレートタイプ構造を有する積層型光電変換装置について説明するが、サブストレートタイプ構造を有する場合でも同様に適用できる。

[0062] 本実施形態に係る積層型光電変換装置は、複数の光電変換層を有するので、各光電変換層に幅広い光スペクトル領域を分割して受光させることができ、光の有効活用ができる。また、開放端電圧が各光電変換層での起電力の和となるので、開放端

電圧が高くなる。

- [0063] また、本実施形態に係る積層型光電変換装置は、隣接する2つの光電変換層（入射側から第1の光電変換層、第2の光電変換層と呼ぶ。）の少なくとも1組に挟持された第1の中間層を備えてもよい。
- [0064] 第1の中間層は、第1の中間層に達した光の一部を反射し、残りの光を透過させるため、第1の中間層よりも光入射側の光電変換層（第1の光電変換層）への入射光量を増加させ、第1の光電変換層での光電流を増加させることができる。
- [0065] また、第1及び第2の光電変換層の異なる導電型の半導体層（例えば、第1の光電変換層のn型半導体層と、第2の光電変換層のp型半導体層）が直接接触すると、オーミックなコンタクト特性が得られ難くなる現象が生じる場合があるが、中間層を介して第1及び第2の光電変換層を接触させることにより、係る現象の発生を防ぐことができる。また、第1の中間層は、第1の光電変換層を保護し、第2の光電変換層を形成する際に、第1の光電変換層がダメージを受けるのを抑制することができる。これらの効果により、積層型光電変換装置の光電変換効率が向上する。
- [0066] 第1の中間層に望まれる特性としては、少なくとも第1の中間層より裏面電極層側の光電変換層（第2の光電変換層）が光吸収可能な波長領域において光吸収係数が小さいこと、および大きな直列抵抗を生じない程度の電気伝導率を有していることの2つであり、この条件を満たす材料を用いることが望ましい。
- [0067] 第1の中間層は、例えば、第1又は第2の透明導電層と同様の材料及び製法を用いて形成することができる。また、第1の中間層上には、複数の凹凸が形成されていることが好ましい。
- [0068] 第1の中間層の平均膜厚は、5〜500nmであることが好ましく、より好ましくは10〜200nmである。なぜなら、第1の中間層の平均膜厚が5nm以上の場合に、上記中間層の効果が表れ、500nm以下の場合に、高い透過率が達成できるからである。これにより、光電変換効率が向上する。
- [0069] 第1の中間層は、第1の中間層を挟持する1組の光電変換層が互いに接触するような、少なくとも1つの開口部を有することが好ましい。第1の中間層の開口部は、透明導電層を光学顕微鏡等で観察することにより確認することができる。また、ここでの、「

開口部」とは、第1の中間層が十分に薄くされた、又は完全に除去された領域であつて、光学顕微鏡で観察したときの光透過率が実質的に一定である領域を意味する。

[0070] 第1の中間層の開口部は、第1の透明導電層の開口部と同様の方法を用いて形成することができる。第1の中間層の開口部を通過する光は、第1の中間層による光損失の影響を受けないので、第2の光電変換層に導かれる光量が増加する。すなわち、第1の中間層の実質的な透過率が向上するので、第2の光電変換層で利用できる光量がさらに増加する。したがって、光電変換装置の光電流が増加して光電変換効率を向上させることができる。

また、本実施形態の積層型光電変換装置は、第1の中間層とその上の光電変換層(第2の光電変換層)との間に、第1の中間層の開口部を被覆する第2の中間層をさらに備えることが好ましい。

[0071] 第2の中間層は、例えば、第1又は第2の透明導電層と同様の材料及び製法を用いて形成することができる。第2の中間層を設けることにより、中間層全体のシート抵抗を低減させることができる。また、第1及び第2の光電変換層の異なる導電型の半導体層(例えば、第1の光電変換層のn型半導体層と、第2の光電変換層のp型半導体層)が直接接触して、オーミックなコンタクト特性が得られ難くなる現象を防ぐことができる。また、第2の中間層は、第1の光電変換層を保護し、第2の光電変換層を形成する際に、第1の光電変換層がダメージを受けるのを抑制することができる。これらの効果により、積層型光電変換装置の光電変換効率が向上する。

[0072] 第2の中間層の膜厚は、第1の中間層の開口部での透過率及び開口部以外の部分の凹凸形状を大きく変化させないように、第1の中間層の膜厚より薄くすることが望ましい。また、第2の中間層の表面にも凹凸が存在するのがより好ましい。

[0073] 第1及び第2の中間層の表面に形成されている凹凸は、第1及び第2の光電変換層の界面において、第1の光電変換層を透過してきた光を屈折・散乱させる。その結果、光路長が長くなることで光閉込効果を高め、実質的に第1及び第2の光電変換層で利用できる光量を増やすことができる。

[0074] 第2の光電変換層は、第1又は第2の中間層の上に形成される。第2の光電変換層は、第2の実施形態での光電変換層と同様の方法で形成することができる。

[0075] 裏面電極層は、第2の光電変換層上に形成される。裏面電極層は、第2の実施形態で示したのと同様の方法で形成することができる。

ただし、本発明をサブストレートタイプ構造に適用する場合には、上記第1及び第2の光電変換層の表記が互いに入れ替わる点に注意が必要である。

[0076] 以上の構成により、光電変換効率の高い積層型光電変換装置を得ることができる。

[0077] (第2の発明についての実施形態)

第2の発明の積層型光電変換装置は、複数の光電変換層を重ねて備え、隣接する少なくとも1組の光電変換層は、中間層を挟持し、中間層は、少なくとも1つの開口部を有し、中間層を挟持する1組の光電変換層は、前記開口部を介して互いに接触する。光電変換層は、2層であっても、3層以上であってもよく、そのうちの隣接する少なくとも1組の光電変換層の間に、少なくとも1つの開口部を有する中間層が形成されていけばよい。

また、第2の発明の積層型光電変換装置は、中間層を挟持する1組の光電変換層に注目すると、第1の光電変換層と、中間層と、第2の光電変換層とをこの順に重ねて備え、中間層は、少なくとも1つの開口部を有し、第1及び第2の光電変換層は、前記開口部を介して互いに接触する、と表現することができる。

[0078] 第2の発明の積層型光電変換装置は、具体的には、例えば、以下の態様で実施される。

[0079] 1. 第1の実施形態(スーパーストレート型構造)

第2の発明の第1の実施形態に係る光電変換装置は、透光性基板上に、前面透明導電層、複数の光電変換層及び裏面電極層をこの順に重ねて備え、隣接する少なくとも1組の光電変換層は、中間層を挟持し、中間層は、少なくとも1つの開口部を有し、中間層を挟持する1組の光電変換層(透光性基板側から、それぞれ第1の光電変換層、第2の光電変換層と呼ぶ。)は、前記開口部を介して互いに接触する。

また、本実施形態に係る光電変換装置は、中間層を挟持する1組の光電変換層に注目すると、透光性基板上に、前面透明導電層、第1の光電変換層、中間層、第2の光電変換層及び裏面電極層をこの順に重ねて備え、中間層は、少なくとも1つの開口部を有し、第1及び第2の光電変換層は、前記開口部を介して互いに接触する、と

表現することができる。

この場合、透光性基板側が光入射面となり、第1の光電変換層がトップセル、第2の光電変換層がボトムセルとなる。

[0080] 1-1. 透光性基板

透光性基板としては、ガラス、ポリイミド若しくはポリビニルなどの耐熱性を有する透光性樹脂、又はそれらが積層されたものなどが好適に用いられるが、光透過性が高く光電変換装置全体を構造的に支持し得るものであれば特に限定されない。また、それらの表面に金属膜、透明導電膜、又は絶縁膜などを被覆したものであってもよい。

[0081] 1-2. 前面透明導電層

前面透明導電層は、透明導電性の材料からなり、例えば、ITO、酸化錫、及び酸化亜鉛等の透明導電性膜を用いるとよい。なお、前面透明導電層の材料中に微量の不純物が添加されていてもよい。例えば、酸化亜鉛が主成分である場合には、 $5 \times 10^{20} \sim 5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 程度のガリウムやアルミニウムやボロンといった第IIIB族元素、あるいは銅のような第IB族元素が含有されることにより抵抗率が低減するため、電極として使用するのに適している。前面透明導電層の製法は、スパッタリング法、常圧CVD法、減圧CVD法、MOCVD法、電子ビーム蒸着法、ゾルゲル法、電析法、スプレー法等の公知の方法により作製できる。

[0082] また、前面透明導電層の表面には、凹凸が形成されていてもよい。この凹凸によって、光の散乱・屈折が生じ第1の光電変換層及び第2の光電変換層内での光閉じ込め効果が得られ、短絡電流密度の向上が期待できるからである。この凹凸は、透光性基板及び前面透明導電層の表面にドライエッチング、又はウェットエッチングなどを施すことにより形成することができる。前記ドライエッチングは、プラズマ放電によりエッチングガスをイオン化またはラジカル化して照射し物理的または化学的にエッチングして凹凸を形成する。物理的なエッチングにはエッチングガスとしてArなどの不活性ガスが用いられ、化学的エッチングにはエッチングガスにはフッ素系ガスとして CF_4 、 SF_6 など、塩素系ガスとして CCl_4 、 SiCl_4 などが用いられる。前記ウェットエッチング法としては、透光性基板または前面透明導電層を酸またはアルカリ溶液中に浸す方法などを用いることができる。この際、使用できる酸溶液としては塩酸、硫酸、硝酸

、フッ酸、酢酸、蟻酸、過塩素酸等の1種または2種以上の混合物が挙げられる。また、アルカリ溶液としては水酸化ナトリウム、アンモニア、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウム等の1種または2種以上の混合物が挙げられる。また、サンドブラストのような機械加工を行うことによっても凹凸形成可能である。さらに、上記のようなエッチング法を用いずに、CVD等による透明導電膜堆積時に、透明導電膜材料の結晶成長により形成される表面凹凸を利用する方法、結晶成長面が配向しているために規則的な表面凹凸が形成されることを利用する方法、及びゾルゲル法やスプレー法により、透明導電膜形成時に結晶粒径に依存した凹凸が形成されることを利用した方法等が挙げられる。

[0083] 1-3. 第1の光電変換層

第1の光電変換層は、通常、p型半導体層及びn型半導体層を有するpn接合、もしくはp型半導体層、真性半導体層、及びn型半導体層を有するpin接合により形成されるが、p型半導体層とn型半導体層のどちらか一方のみを有するショットキー接合やその他公知の半導体接合により形成されていてもよい。また、前記真性半導体層は、光電変換機能を損なわない限り、弱いp型またはn型の導電型を示すものであってもよい。上述の各半導体層を構成する材料としては、シリコン等の元素半導体、シリコンに炭素やゲルマニウムまたはその他の不純物が添加されたシリコン合金、ガリウム砒素やリン化インジウムなどのIII-V族化合物半導体、テルル化カドミウムや硫化カドミウムなどのII-VI族化合物半導体、銅-インジウム-ガリウム-セレンなどの多元系化合物半導体、酸化チタン等の多孔質膜に色素等を吸着させたものなどが挙げられる。これらの製法としては、MBE法、CVD法、蒸着法、近接昇華法、スパッタ法、ゾルゲル法、スプレー法、スクリーン印刷法等の公知の作製方法を半導体材料に応じて適宜用いることができる。上記CVD法としては、常圧CVD、減圧CVD、プラズマCVD、熱CVD、ホットワイヤーCVD、MOCVD法等が挙げられる。

[0084] ここでは、第1の光電変換層を構成する半導体材料として水素化アモルファスシリコン(禁制帯幅 $\sim 1.7\text{eV}$)を用いたpin接合を一例に挙げて説明する。第1の光電変換層は、p型半導体層及びi型半導体層及びn型半導体層からなり、光入射側からpinの順に堆積し、形成した。しかし、nipの順に堆積して形成することも可能である。p

型半導体層は、水素化アモルファスシリコン半導体に、ボロン、アルミニウム等のp導電型となる不純物原子がドーピングされたものである。i型半導体層は、特に不純物を添加していない水素化アモルファスシリコン半導体である。ただし、実質的に真性半導体であれば、少量の不純物元素が含まれていてもよい。n型半導体層は、上記半導体層に、リン、窒素等のn導電型となる不純物原子がドーピングされたものである。ここで、上述の各半導体層は、炭素やゲルマニウムなどの元素を添加して禁制帯幅を変化させたシリコン合金を適宜用いてもよい。

[0085] また、i型半導体層(光活性層)の膜厚は、特に限定されるものではないが、光電変換機能を損なわないこと、光劣化現象を抑制すること、及び製造コストを低減することの各観点から、100nm〜500nm程度が望ましい。p型半導体層及びn型半導体層は光活性層ではないため、その膜厚は、光電変換機能を損なわない範囲で薄いほうがよい。したがって、特に限定されるものではないが、100nm以下が望ましい。

[0086] 1-4. 中間層

中間層は第1の光電変換層の上に形成される。中間層には、第1の光電変換層が露出するように少なくとも1つの開口部が形成されている。開口部とは、中間層を挟持する第1の光電変換層と第2の光電変換層が接触するような領域のことである。より詳細には、たとえば、図17に示すように、島状の開口部が中間層の間に点在しているような場合や、図18に示すように、島状の中間層が開口部の間に形成されている場合も含んでいる。さらには、たとえば図19に示すように、島状の中間層の1つの島の中に、第1の光電変換層と第2の光電変換層が接触するような領域を有していてもよい。また、開口部の数、形状、サイズ、および配置は様々である。中間層が少なくとも1つの開口部を有しているので、中間層に到達した光は、高い透過率で中間層を透過する。このため、第2の光電変換層内への入射光量が増加する。また、中間層に形成する開口部のサイズ又は密度などを調節することによって、第2の光電変換層内への入射光量を調節することができる。従って、第1の光電変換層と第2の光電変換層の短絡電流密度が等しくなるように、開口部を形成することができ、高効率な積層型光電変換装置を得ることができる。なお、開口部の数は、第2の発明の効果が得られる限り、単数であっても複数であってもよい。

- [0087] また、通常、第1の光電変換層は、禁制帯幅が大きい材料で形成されるので、第1の光電変換層では、短波長光が多く吸収され、長波長光はあまり吸収されない。従って、この場合、中間層には、長波長光が多く到達する。中間層が開口部を有しない場合、この長波長光の多くが反射され、光電変換に利用されなかったが、本実施形態によれば、中間層が開口部を有するので、この長波長光は効率的に中間層を透過し、第2の光電変換層において光電変換に寄与する。このように、本実施形態によれば、長波長光の利用効率を高めることができる。また、このように本実施形態によれば、特に、長波長光の利用効率を高めることができ、また、開口部のサイズ又は密度などを調節することによって、第1の光電変換層、第2の光電変換層共に高い電流値が実現できるため、光電変換効率が高い積層型光電変換装置を得ることができる。中間層の平均膜厚は5nm以上の場合に、第1の光電変換層への光反射効果が顕著に表れ、平均膜厚が増加するにつれて中間層での光吸収が増加するため、光吸収抑制のために500nm以下の平均膜厚が好ましい。より好ましくは10〜200nmである。ここでの平均膜厚とは、開口部以外の部分の中間層の平均膜厚を意味する。また、平均膜厚は、電子顕微鏡、光学顕微鏡、原子間力顕微鏡等で観察することにより測定できる。
- [0088] また、中間層の表面には凹凸があってもよい。中間層の表面の凹凸形状による光散乱・屈折等の光閉じ込め効果により、第1の光電変換層及び第2の光電変換層の両方において発生する光電流値をそれぞれ向上させることができるため、積層型光電変換装置の変換効率向上が期待できるからである。この凹凸形状は、前面透明導電層に凹凸が形成されている場合には、この凹凸形状を引き継ぐ形状であってもよいし、中間層に固有の形状であってもよい。
- [0089] 中間層を構成する材料に望まれる特性としては、少なくとも中間層よりも光入射と反対側に存在する光電変換層(第2の光電変換層)で光吸収可能な波長領域において光吸収係数が小さいこと、及び大きな直列抵抗を生じない程度の電気伝導率を有していることの2つであり、この条件を満たす材料が好ましい。例えば、前面透明導電層と同様の材料及び製法を用いて作製することができる。開口部の形成方法としては、前面透明導電層の表面凹凸形成方法と同様の方法を用いることができる。ここで

、開口部の形成時に中間層の表面に凹凸形状が同時に形成される場合もある。また、開口部は、例えば、開口部を有するレジストを中間層上に形成したのち、ドライエッチング法、ウェットエッチング法等を行うことにより形成してもよい。前記レジストとしては、例えばフォトリソグランドなどを用いることができる。

[0090] 1-5. 中間層の開口率

「中間層の開口率」は、レーザー顕微鏡等の光学顕微鏡やSEM、TEMなどの電子顕微鏡で積層型光電変換装置の断面図(例えば図15)を観察した場合に、各開口部の幅(線分)214を全て足し合わせ、積層型光電変換装置の幅(線分)215で除したときの比率によって求めることができる。ここで、開口率の算出精度が高くなるように、積層型光電変換装置の幅(線分)215が0.1mm以上得られるような観察条件が好ましい。

中間層の開口率が0.5%以上の場合に、中間層における長波長光の透過率が大きく向上し、90%以下の場合に短波長光の第1の光電変換層への高い反射効果が得られる。

したがって、第1の光電変換層および第2の光電変換層の何れにおいても高い短絡電流密度を得るためには、開口率は0.5-90%であることが好ましい。さらに好ましくは16-63%である。

[0091] 1-6. 第2の光電変換層

第2の光電変換層は、中間層(中間層上に第2の中間層が形成されている場合には、第2の中間層)の上に形成される。また、第1及び第2の光電変換層は、中間層の開口部を介して互いに接触する。第2の光電変換層の構成、半導体材料、及びその作製方法は、第1の光電変換層と同様であり、基本的にいずれを用いてもよいが、光活性層の禁制帯幅が第1の光電変換層の場合よりも小さいことが望ましい。また、第1の光電変換層と第2の光電変換層の組み合わせを考える場合、それぞれの光活性材料をA、Bとすると、A/Bが、a-Si/a-Si、 μ c-Si/ μ c-Si、a-SiC/a-Si、a-Si/a-SiGe、a-Si/c-Si、a-Si/ μ c-Si、GaInP/GaAs、CuGaSe₂/CuInSe₂など同系統の材料を組み合わせた場合のほうが、熱膨張係数が近い、作製方法の類似性があるなどの利点があり、より望ましい。

- [0092] ここでは、第2の光電変換層を構成する半導体材料として水素化微結晶シリコン(禁制帯幅 $\sim 1.1\text{eV}$)を用いたpin接合を一例に挙げて説明する。水素化微結晶シリコンとは、結晶シリコン薄膜をプラズマCVD法などの非平衡プロセスを用いて低温で作製した場合、結晶粒径が小さく(数十から千Å程度)、アモルファスシリコンとの混合相になる場合が多いが、このような状態の薄膜を総称したものである。
- [0093] 第2の光電変換層はp型半導体層及びi型半導体層及びn型半導体層から成り、光入射側からpinの順に堆積して形成する。ここで、nipの順に堆積して形成することも可能であるが、その場合は、第1の光電変換層もnipの順に堆積していなければならない。すなわち、第1の光電変換層と第2の光電変換層で接合方向の同一性がとられていることが必要条件である。p型半導体層は、水素化微結晶シリコン半導体に、ボロン、アルミニウム等のp導電型となる不純物原子がドーピングされたものである。i型半導体層は、特に不純物を添加していない水素化微結晶シリコン半導体である。ただし、実質的に真性半導体であれば、少量の不純物元素が含まれていてもよい。n型半導体層は、上記半導体層に、リン、窒素、酸素等のn導電型となる不純物原子がドーピングされたものである。ここで、上述の各半導体層は、炭素やゲルマニウムなどの元素を添加して禁制帯幅を変化させたシリコン合金を適宜用いてもよい。
- [0094] また、i型半導体層(光活性層)の膜厚は、特に限定されるものではないが、光電変換機能を損なわないこと及び製造コストを低減することの各観点から、 $1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 程度が望ましい。さらに、第1の光電変換層で発生する光電流値と同等の光電流値を発生させ得るに足る膜厚にすることが望ましい。p型半導体層及びn型半導体層は光活性層ではないため、その膜厚は、光電変換機能を損なわない範囲で薄いほうがよい、したがって、特に限定されるものではないが、 100nm 以下が望ましい。
- [0095] 1-7. 裏面電極層
- 裏面電極層は、導電層が少なくとも1層以上あればよく、光反射率が大きく導電率が高い程好ましい。導電層は、可視光反射率の高い銀、アルミニウム、チタン若しくはパラジウムなどの金属材料、又はこれらの合金などで形成することができる。導電層は、CVD法、スパッタリング法、真空蒸着法、電子ビーム蒸着法、スプレー法又はスクリーン印刷法などで形成することができる。導電層は、光電変換層で吸収されな

かった光を反射して再度光電変換層に戻すため、光電変換効率の向上に寄与する。

[0096] 裏面電極層は、好ましくは、裏面透明導電層と、導電層をこの順に重ねて備える。この場合、入射光に対する光閉じ込め向上効果や光反射率向上効果が得られる。また、導電層に含まれる元素の光電変換層への拡散を抑制することができる。裏面透明導電層は、1-2で述べた前面透明導電層と同様の材料及び製法にて形成することができる。

[0097] 2. 第2の実施形態(サブストレート型構造)

第2の発明の第2の実施形態に係る光電変換装置は、金属からなる基板上に、又は表面を金属で被覆した基板上に、複数の光電変換層、透明導電層及びグリッド電極をこの順に重ねて備え、隣接する少なくとも1組の光電変換層は、中間層を挟持し、中間層は、少なくとも1つの開口部を有し、中間層を挟持する1組の光電変換層(基板側から、それぞれ第1の光電変換層、第2の光電変換層と呼ぶ。)は、前記開口部を介して互いに接触する。

また、本実施形態に係る光電変換装置は、中間層を挟持する1組の光電変換層に注目すると、金属からなる基板上に、又は表面を金属で被覆した基板上に、第1の光電変換層、中間層、第2の光電変換層、透明導電層及びグリッド電極をこの順に重ねて備え、中間層は、少なくとも1つの開口部を有し、第1及び第2の光電変換層は、前記開口部を介して互いに接触する、と表現することができる。

この場合、グリッド電極側が光入射面となる。

[0098] 2-1. 基板

基板には、ステンレス鋼(SUS)又はアルミニウムなどの金属などの基板を用いることができる。また、基板には、ガラス、耐熱性の高分子フィルム(ポリイミド、PET、PEN、PES又はテフロン(登録商標)など)又はセラミックスなどを、金属などで被覆したものをを用いてもよい。また、基板には、これらを積層したものをを用いてもよい。

[0099] 2-2. 第1及び第2の光電変換層

第1及び第2の光電変換層の構成及び製造方法などは、第1の実施形態で述べたもののと同様である。但し、本実施形態では、第1の光電変換層がボトムセルとなり

、第2の光電変換層がトップセルとなる。従って、第2の光電変換層の禁制帯幅を、第1の光電変換層の禁制帯幅よりも大きくすることが好ましい。この場合、短波長光を主に第2の光電変換層で吸収し、長波長光を主に第1の光電変換層で吸収することができ、入射光を効率よく利用することができる。具体的には、例えば、第2の光電変換層を水素化アモルファスシリコンで形成し、第1の光電変換層を水素化微結晶シリコンで形成する。

[0100] 2-3. 中間層

中間層の構成及び製造方法などは、第1の実施形態で述べたものものと同様である。

[0101] 2-4. 透明導電層

透明導電層の構成及び製造方法などは、1-2で述べたものと同様である。

[0102] 2-5. グリッド電極

透明導電層上に、好ましくは、グリッド電極を形成する。グリッド電極の構成及び製造方法などは、公知のものを用いることができる。

3. その他

上述の通り、第1及び第2の光電変換層（中間層を挟持する1組の光電変換層）の一方は、他方よりも大きな禁制帯幅を有することが好ましい。トップセルの光電変換層の禁制帯幅をボトムセルの禁制帯幅よりも大きくすることにより、入射光を効率的に利用することができるからである。また、第1及び第2の光電変換層（中間層を挟持する1組の光電変換層）の一方は、水素化アモルファスシリコンからなり、他方は、水素化微結晶シリコンからなることが好ましい。この場合、一方の禁制帯幅が他方の禁制帯幅よりも大きくなる。

[0103] なお、第1の発明についての説明は、その趣旨に反しない限り、第2の発明についても当てはまり、その逆も成り立つ。例えば、第2の発明の積層型光電変換装置は、第1の発明の基板を用いて形成することができる。

[0104] 以下、第1及び第2の発明の実施例を説明する。

（第1の発明についての実施例）

透明導電層に開口部を形成することによる効果についての実施例（実施例1-12）

実施例 1

[0105] 以下、第1の発明の実施例を説明する。

尚、本実施例では光電変換装置の例として、スーパーストレート型の水素化微結晶シリコン光電変換装置および水素化アモルファスシリコン／水素化微結晶シリコン積層型光電変換装置を挙げて説明する。

[0106] 図1は、実施例1に係る光電変換装置用基板1を示す断面図である。光電変換装置用基板1は、透光性基板3の少なくとも一部の表面領域上に形成された第1の透明導電層5を備え、第1の透明導電層5は、透光性基板を露出させる少なくとも1つの開口部7を有する。また、第1の透明導電層5は、その表面上に凹凸9を有する。

[0107] 以下、図1を用いて、光電変換装置用基板1の製造方法について説明する。

まず、表面が平滑なガラス基板からなる透光性基板3上に、酸化亜鉛を厚さ800nmとなるようにマグネトロンスパッタリング法により基板温度200℃で堆積し、第1の透明導電層5を形成した。

次に、第1の透明導電層5表面のエッチングを行った。第1の透明導電層5を液温25℃の0.5%塩酸水溶液に150秒浸した後、第1の透明導電層5の表面を純水で十分に洗浄し、乾燥させた。エッチング後の第1の透明導電層5のシート抵抗は $22\Omega/\square$ 、膜厚は300nmであり、波長550nmの光に対する透過率は85%、ヘイズ率は71%であった。また、第1の透明導電層5の表面形状を詳細に調べるため、光学顕微鏡により表面形状を観察した。その結果、第1の透明導電層5では透光性基板3が第1の透明導電層5側に露出した開口部7が点在していることが分かった。

実施例 2

[0108] 図2は、実施例2に係る光電変換装置用基板21を示す断面図である。実施例1との違いは、第1の透明導電層5上に、第1の透明導電層5の開口部7を被覆する第2の透明導電層11が形成されていることである。

[0109] 実施例1と同様にして第1の透明導電層5まで形成した後、第1の透明導電層5上にマグネトロンスパッタリング法により基板温度200℃で、酸化亜鉛を厚さ80nmとなるように堆積し、第2の透明導電層11を形成した。

[0110] 第2の透明導電層11を形成した後の透明導電層全体のシート抵抗は $15\Omega/\square$ で

あり、波長550nmの光に対する透過率は85%、ヘイズ率は70%であった。実施例1と比較すると、シート抵抗は低下し、透過率及びヘイズ率はほとんど変わらないことが分かった。

- [0111] 透明導電層の表面形状を詳細に調べるため、光学顕微鏡および原子間力顕微鏡により表面形状を観察した。その結果、第2の透明導電層11が第1の透明導電層5の開口部7を被覆していることが分かった。

実施例 3

- [0112] 図3は、実施例3に係る光電変換装置31を示す断面図である。光電変換装置31では、実施例1で得られた光電変換装置用基板1上に、光電変換層13と、裏面電極層15とがこの順で積層されている。光電変換層13では、p型半導体層13a、i型半導体層13b、及びn型半導体層13cがこの順で積層されている。裏面電極層15では、裏面透明導電層15a及び導電層15bがこの順で積層されている。

- [0113] 以下、図3を用いて、光電変換装置31の製造方法について説明する。

まず、実施例1で得られた光電変換装置用基板1の上に、プラズマCVD法により、原料ガスに SiH_4 、 H_2 、 B_2H_6 を用い、p導電型不純物原子であるボロンが0.02原子%ドーピングされるようにp型微結晶シリコン層を厚さ20nmで堆積して、p型半導体層13aを形成した。次に、原料ガスに SiH_4 、 H_2 を用いてi型微結晶シリコン層を厚さ2.5 μm で堆積して、i型半導体層13bを形成した。次に、原料ガスに SiH_4 、 H_2 、 PH_3 を用い、n導電型不純物原子であるリンが0.2原子%ドーピングされるようにn型アモルファスシリコン層を厚さ25nmで堆積して、n型半導体層13cを形成した。これにより、光電変換層13が形成された。製膜時の基板温度は各々の層において200℃とした。

- [0114] 次に、光電変換層13上に、マグネトロンスパッタリング法により酸化亜鉛を厚さ50nmで堆積して裏面透明導電層15aを形成し、さらに、銀を厚さ500nmで堆積して導電層15bを形成し、2層を合わせて裏面電極層15とした。以上の工程により、透光性基板3側から光を入射する光電変換装置31を製造した。

- [0115] 得られた光電変換装置31のAM1.5(100mW/cm²)照射条件下におけるセル面積1cm²の電流-電圧特性を測定したところ、短絡電流密度は26.6mA/cm²、開放端電圧は0.52V、形状因子は70.1%、光電変換効率は9.7%であった。

実施例 4

[0116] 図4は、実施例4に係る光電変換装置41を示す断面図である。光電変換装置41は、実施例2で得られた基板21上に、実施例3と同じ条件で光電変換層13と、裏面電極層15とを積層して、製造した。

[0117] 得られた光電変換装置41のAM1.5(100mW/cm²)照射条件下におけるセル面積1cm²の電流-電圧特性を測定したところ、短絡電流密度は26.5mA/cm²、開放端電圧は0.53V、形状因子は73.0%、光電変換効率は10.3%であった。

実施例 5

[0118] 図5は、実施例5に係る積層型光電変換装置51を示す断面図である。積層型光電変換装置51では、実施例1で得られた光電変換装置用基板1上に、第1の光電変換層23と、第2の光電変換層25と、裏面電極層15とがこの順で積層されている。

[0119] 以下、図5を用いて、積層型光電変換装置51の製造方法について説明する。

まず、実施例1で得られた光電変換装置用基板1の上に、プラズマCVD法により、原料ガスにSiH₄、H₂、B₂H₆を用い、p導電型不純物原子であるボロンが0.2原子%ドーパされるようにp型微結晶シリコン層を厚さ15nmで堆積して、p型半導体層23aを形成した。次に、原料ガスにSiH₄、H₂を用いてi型微結晶シリコン層を厚さ300nmで堆積して、i型半導体層23bを形成した。次に、原料ガスにSiH₄、H₂、PH₃を用い、n導電型不純物原子であるリンが0.2原子%ドーパされるようにn型アモルファスシリコン層を厚さ25nmで堆積して、n型半導体層23cを形成した。これにより、第1の光電変換層23が形成された。製膜時の基板温度は各々の層において200℃とした。

[0120] 次に、実施例3で光電変換層13を形成したのと同じ条件で、第2の光電変換層25を形成した。さらに、実施例3と同じ条件で、裏面電極層15を形成した。

[0121] 以上の工程により、透光性基板3側から光を入射する積層型光電変換装置51を製造した。

[0122] 得られた積層型光電変換装置51のAM1.5(100mW/cm²)照射条件下におけるセル面積1cm²の電流-電圧特性を測定したところ、短絡電流密度は13.1mA/cm²、開放端電圧は1.35V、形状因子は71.8%、光電変換効率は12.7%であった。

実施例 6

[0123] 図6は、実施例6に係る積層型光電変換装置61を示す断面図である。実施例5との違いは、第1及び第2の光電変換層23、25の間に第1の中間層27が形成されている点である。

[0124] 以下、図6を用いて、積層型光電変換装置61の製造方法について説明する。

まず、実施例5と同じ方法で、第1の光電変換層23まで形成した。

次に、マグネトロンスパッタリング法により基板温度200℃で、酸化亜鉛を厚さ100nmで堆積して第1の中間層27を形成した。

次に、実施例5と同じ方法で、第2の光電変換層25及び裏面電極層15を形成した。

以上の工程により、透光性基板3側から光を入射する積層型光電変換装置61を製造した。

[0125] 得られた積層型光電変換装置61のAM1.5(100mW/cm²)照射条件下におけるセル面積1cm²の電流-電圧特性を測定したところ、短絡電流密度は13.3mA/cm²、開放端電圧は1.38V、形状因子は73.1%、光電変換効率は13.4%であった。

実施例 7

[0126] 図7は、実施例7に係る積層型光電変換装置71を示す断面図である。実施例6との違いは、第1の中間層27は、第1及び第2の光電変換層23、25が互いに接触するような少なくとも1つの開口部29を有する点である。

[0127] 以下、図7を用いて、積層型光電変換装置71の製造方法について説明する。

まず、実施例5と同じ方法で、第1の光電変換層23まで形成した。

次に、マグネトロンスパッタリング法により基板温度200℃で、酸化亜鉛を厚さ200nmで堆積して第1の中間層27を形成した。

次に、第1の中間層27の表面のエッチングを、実施例1の第1の透明導電層5のエッチングと同様の方法で行うことにより、開口部29を形成した。ただし、エッチング時間は、20秒である。こうして得られた第1の中間層27の表面形状を詳細に調べるため、光学顕微鏡および原子間力顕微鏡により表面形状を観察した。その結果、第1

の中間層27には第1の光電変換層23が露出した開口部29が点在していることが分かった。また、第1の中間層27表面には、凹凸28が形成されている。

次に、実施例5と同じ方法で、第2の光電変換層25及び裏面電極層15を形成した。

。

[0128] 以上の工程により、透光性基板3側から光を入射する積層型光電変換装置71を製造した。

[0129] 得られた積層型光電変換装置71のAM1.5(100mW/cm²)照射条件下におけるセル面積1cm²の電流-電圧特性を測定したところ、短絡電流密度は13.7mA/cm²、開放端電圧は1.37V、形状因子は72.9%、光電変換効率は13.7%であった。

実施例 8

[0130] 図8は、実施例8に係る積層型光電変換装置81を示す断面図である。実施例7との違いは、第1の中間層27と、第2の光電変換層25との間に、第1の中間層27の開口部29を被覆する第2の中間層33が形成されていることである。

[0131] 以下、図8を用いて、積層型光電変換装置81の製造方法について説明する。

まず、実施例7と同じ方法で、第1の中間層27を形成し、第1の中間層27をエッチングすることにより、開口部29を形成するまでの工程を行った。

次に、第2の透明導電層11と同様の製法で酸化亜鉛を厚さ15nmで堆積して第2の中間層33を形成した。

ここで、第2の中間層33の表面形状を詳細に調べるため、光学顕微鏡および原子間力顕微鏡により表面形状を観察した。その結果、第2の中間層33は、第1の中間層27の開口部29を被覆していることが分かった。

次に、実施例5と同じ方法で、第2の光電変換層25及び裏面電極層15を形成した。

。

以上の工程により、透光性基板3側から光を入射する積層型光電変換装置81を製造した。

[0132] 得られた積層型光電変換装置81のAM1.5(100mW/cm²)照射条件下におけるセル面積1cm²の電流-電圧特性を測定したところ、短絡電流密度は13.6mA/cm²

m²、開放端電圧は1.39V、形状因子は73.6%、光電変換効率は13.9%であった。

実施例 9

[0133] 図9は、実施例9に係る積層型光電変換装置91を示す断面図である。実施例5との違いは、本実施例では、実施例2で得られた基板上に、第1の光電変換層23と、第2の光電変換層25と、裏面電極層15とがこの順で積層されている点である。

[0134] 第1の光電変換層23、第2の光電変換層25、及び裏面電極層15は、実施例5と同様の方法で形成した。これにより、透光性基板3側から光を入射する積層型光電変換装置91を製造した。

[0135] 得られた積層型光電変換装置91のAM1.5(100mW/cm²)照射条件下におけるセル面積1cm²の電流-電圧特性を測定したところ、短絡電流密度は13.0mA/cm²、開放端電圧は1.36V、形状因子は72.8%、光電変換効率は12.9%であった。

実施例 10

[0136] 図10は、実施例10に係る積層型光電変換装置101を示す断面図である。実施例6との違いは、本実施例では、実施例2で得られた基板上に、第1の光電変換層23と、第1の中間層27と、第2の光電変換層25と、裏面電極層15とがこの順で積層されている点である。

[0137] 第1の光電変換層23、第2の光電変換層25、第1の中間層27、及び裏面電極層15は、実施例6と同様の方法で形成した。これにより、透光性基板3側から光を入射する積層型光電変換装置101を製造した。

[0138] 得られた積層型光電変換装置101のAM1.5(100mW/cm²)照射条件下におけるセル面積1cm²の電流-電圧特性を測定したところ、短絡電流密度は13.2mA/cm²、開放端電圧は1.39V、形状因子は73.5%、光電変換効率は13.5%であった。

実施例 11

[0139] 図11は、実施例11に係る積層型光電変換装置111を示す断面図である。実施例7との違いは、本実施例では、実施例2で得られた基板上に、第1の光電変換層23と

、開口部29を有する第1の中間層27と、第2の光電変換層25と、裏面電極層15とがこの順で積層されている点である。

[0140] 第1の光電変換層23、第2の光電変換層25、開口部29を有する第1の中間層27、及び裏面電極層15は、実施例7と同様の方法で形成した。これにより、透光性基板3側から光を入射する積層型光電変換装置111を製造した。

[0141] 得られた積層型光電変換装置111のAM1.5(100mW/cm²)照射条件下におけるセル面積1cm²の電流-電圧特性を測定したところ、短絡電流密度は13.6mA/cm²、開放端電圧は1.38V、形状因子は73.4%、光電変換効率は13.8%であった。

実施例 12

[0142] 図12は、実施例12に係る積層型光電変換装置121を示す断面図である。実施例8との違いは、本実施例では、実施例2で得られた基板上に、第1の光電変換層23と、開口部29を有する第1の中間層27と、第2の中間層33と、第2の光電変換層25と、裏面電極層15とがこの順で積層されている点である。

[0143] 第1の光電変換層23、第2の光電変換層25、開口部29を有する第1の中間層27、第2の中間層33及び裏面電極層15は、実施例8と同様の方法で形成した。これにより、透光性基板3側から光を入射する積層型光電変換装置121を製造した。

[0144] 得られた積層型光電変換装置121のAM1.5(100mW/cm²)照射条件下におけるセル面積1cm²の電流-電圧特性を測定したところ、短絡電流密度は13.5mA/cm²、開放端電圧は1.41V、形状因子は74.3%、光電変換効率は14.1%であった。

比較例1

[0145] 比較例1と実施例1の違いは、比較例1では、第1の透明導電層5に開口部7が形成されておらず、表面凹凸9だけが存在する点である。

[0146] 比較例1に係る光電変換装置用基板は、第1の透明導電層5を、その膜厚が500nmとなるように形成した点、及び塩酸水溶液でのエッチング時間を90秒とした点を除いては、実施例1と同様の方法で製造した。

[0147] この場合、第1の透明導電層5の平均膜厚は380nm、シート抵抗は15Ω/□、波

長550nmの光に対する透過率は80%、ヘイズ率が45%であり、開口部7は存在しなかった。

比較例2

[0148] 比較例2と実施例3の違いは、比較例2では、比較例1で得られた基板上に光電変換層13と、裏面電極層15とがこの順で積層されている点である。

光電変換層13及び裏面電極層15の形成方法は、実施例3と同様である。

[0149] 得られた光電変換装置のAM1.5(100mW/cm²)照射条件下におけるセル面積1cm²の電流-電圧特性を測定したところ、短絡電流密度は23.5mA/cm²、開放端電圧は0.52V、形状因子は71.0%、光電変換効率は8.1%であった。

比較例3

[0150] 比較例3と実施例6との違いは、比較例3では、比較例1で得られた基板上に、第1の光電変換層23、第1の中間層27、第2の光電変換層25、及び裏面電極層15とがこの順で積層されている点である。

第1の光電変換層23、第1の中間層27、第2の光電変換層25、及び裏面電極層15の形成方法は、実施例6と同様である。

[0151] 得られた積層型光電変換装置のAM1.5(100mW/cm²)照射条件下におけるセル面積1cm²の電流-電圧特性を測定したところ、短絡電流密度は11.8mA/cm²、開放端電圧は1.38V、形状因子は73.2%、光電変換効率は11.9%であった。

[0152] (考察)

光電変換装置用基板においては、従来の光電変換装置用基板である比較例1の場合より、実施例1の方が高いヘイズ率が実現できると共に高い透過率が得られている。一方、シート抵抗はやや増加してしまっているが、25Ω/□以下であるため光電変換装置用基板として望ましい特性を有している。

また、実施例2は、実施例1の高いヘイズ率および高い透過率を実現した状態で、さらにシート抵抗を低減できていることがわかる。

したがって、比較例1の場合より、実施例1および2のいずれの場合においても光電変換装置用基板として望ましい特性を有していることが明らかになった。

[0153] また、表1は上述の比較例2-3、実施例3-12の光電変換装置の光電変換特性

をまとめた結果である。光電変換層を1つ備える光電変換装置においては、表1より、従来の光電変換装置用基板を用いた比較例2の構造の場合より、実施例3および4の構造の方が、いずれの場合においても高い短絡電流密度が得られたことにより、光電変換効率を向上させることができた。複数の光電変換層を備える積層型光電変換装置においても同様に、表1より、従来の光電変換装置用基板および中間層を用いた比較例3の構造の場合より、実施例5〜12の構造の方が、いずれの場合においても高い短絡電流密度が得られたことにより、光電変換効率を向上させることができた。

[0154] [表1]

	短絡電流(mA/cm ²)	開放端電圧(V)	形状因子(%)	変換効率(%)
実施例3	26.6	0.52	70.1	9.7
実施例4	26.5	0.53	73.0	10.3
実施例5	13.1	1.35	71.8	12.7
実施例6	13.3	1.38	73.1	13.4
実施例7	13.7	1.37	72.9	13.7
実施例8	13.6	1.39	73.6	13.9
実施例9	13.0	1.36	72.8	12.9
実施例10	13.2	1.39	73.5	13.5
実施例11	13.6	1.38	73.4	13.8
実施例12	13.5	1.41	74.3	14.1
比較例2	23.5	0.52	71.0	8.1
比較例3	11.8	1.38	73.2	11.9

[0155] (第1の発明についての実施例)

透明導電層の開口率や開口部のサイズを変化させることによる効果についての実施例(実施例13〜36)

実施例 13

[0156] 図3に示す構造の光電変換装置31を以下のように作製した。

まず、透光性基板3として表面が平滑なガラス基板を用い、第1の透明導電層5として酸化亜鉛を厚さ600nmとなるようにマグネトロンスパッタリング法により基板温度200℃で形成した。続いて、第1の透明導電層5表面のエッチングを行った。液温25℃の0.5%塩酸水溶液に110秒浸した後、第1の透明導電層5表面を純水で十分に洗浄し、乾燥させた。エッチング後の第1の透明導電層5のシート抵抗は25Ω/□、平

均膜厚は約380nmであり、波長550nmの光に対する透過率は78.0%、ヘイズ率は67%であった。また、第1の透明導電層5の表面形状を詳細に調べるため、光学顕微鏡により表面形状を観察した。その結果、第1の透明導電層5では透光性基板3が露出した開口部7が点在していることが分かった。また、開口部7の平均半径は0.51 μm 、開口部密度は9735 mm^{-2} 、第1の透明導電層5の開口率は0.8%であった。以上の工程により、光電変換装置用基板が得られた。

[0157] 次に、得られた光電変換装置用基板の上に、プラズマCVD法により、原料ガスに SiH_4 、 H_2 、 B_2H_6 を用い、p導電型不純物原子であるボロンが0.02原子%ドーピングされるようにp型微結晶シリコン層を厚さ20nmで堆積して、p型半導体層13aを形成した。次に、原料ガスに SiH_4 、 H_2 を用いてi型微結晶シリコン層を厚さ2.5 μm で堆積して、i型半導体層13bを形成した。次に、原料ガスに SiH_4 、 H_2 、 PH_3 を用い、n導電型不純物原子であるリンが0.2原子%ドーピングされるようにn型アモルファスシリコン層を厚さ25nmで堆積して、n型半導体層13cを形成した。これにより、光電変換層13が形成された。製膜時の基板温度は各々の層において200℃とした。

[0158] 次に、光電変換層13上に、マグネトロンスパッタリング法により酸化亜鉛を厚さ50nmで堆積して裏面透明導電層15aを形成し、さらに、銀を厚さ500nmで堆積して導電層15bを形成し、2層を合わせて裏面電極層15とした。以上の工程により、透光性基板3側から光を入射する光電変換装置31を作製した。

[0159] 得られた光電変換装置のAM1.5(100 mW/cm^2)照射条件下におけるセル面積1 cm^2 の電流-電圧特性を測定したところ、短絡電流密度は23.3 mA/cm^2 、開放端電圧は0.52V、形状因子は72%、光電変換効率は8.7%であった。

実施例 14

[0160] 図3に示す構造の光電変換装置において、第1の透明導電層5のエッチング前の厚さが650nmであり、エッチング時間が120秒である以外は実施例13と同様の方法で光電変換装置用基板を形成した。

[0161] エッチング後の第1の透明導電層5のシート抵抗は24 Ω/\square 、平均膜厚は380nmであり、波長550nmの光に対する透過率は84.0%、ヘイズ率は65%であった。また、光学顕微鏡により表面形状を観察した結果、平均半径は0.91 μm 、開口部密

度は 14735mm^{-2} 、開口率は3.8%であった。

[0162] 光電変換装置用基板上に、実施例13と同様の方法で光電変換層13、裏面電極層15を形成し、透光性基板3側から光を入射する光電変換装置を作製した。

[0163] 得られた光電変換装置のAM1.5($100\text{mW}/\text{cm}^2$)照射条件下におけるセル面積 1cm^2 の電流-電圧特性を測定したところ、短絡電流密度は $24.2\text{mA}/\text{cm}^2$ 、開放端電圧は0.52V、形状因子は71%、光電変換効率は8.9%であった。

実施例 15

[0164] 図3に示す構造の光電変換装置において、第1の透明導電層5のエッチング前の厚さが700nmであり、エッチング時間が130秒である以外は実施例13と同様の方法で光電変換装置用基板を形成した。

[0165] エッチング後の第1の透明導電層5のシート抵抗は $22\Omega/\square$ 、膜厚は390nmであり、波長550nmの光に対する透過率は83.8%、ヘイズ率は71%であった。また、光学顕微鏡により表面形状を観察した結果、平均半径は $1.27\mu\text{m}$ 、開口部密度は 15009mm^{-2} 、開口率は7.6%であった。

[0166] 光電変換装置用基板上に、実施例13と同様の方法で光電変換層13、裏面電極層15を形成し、透光性基板3側から光を入射する光電変換装置を作製した。

[0167] 得られた光電変換装置のAM1.5($100\text{mW}/\text{cm}^2$)照射条件下におけるセル面積 1cm^2 の電流-電圧特性を測定したところ、短絡電流密度は $25.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 、開放端電圧は0.52V、形状因子は71%、光電変換効率は9.4%であった。

実施例 16

[0168] 図3に示す構造の光電変換装置において、第1の透明導電層5のエッチング前の厚さが750nmであり、エッチング時間が140秒である以外は実施例13と同様の方法で光電変換装置用基板を形成した。

[0169] エッチング後の第1の透明導電層5のシート抵抗は $23\Omega/\square$ 、膜厚は390nmであり、波長550nmの光に対する透過率は84.3%、ヘイズ率は76%であった。また、光学顕微鏡により表面形状を観察した結果、平均半径は $1.45\mu\text{m}$ 、開口部密度は 15388mm^{-2} 、開口率は10.1%であった。

[0170] 光電変換装置用基板上に、実施例13と同様の方法で光電変換層13、裏面電極

層15を形成し、透光性基板3側から光を入射する光電変換装置を作製した。

- [0171] 得られた光電変換装置のAM1.5(100mW/cm²)照射条件下におけるセル面積1 cm²の電流-電圧特性を測定したところ、短絡電流密度は26.3mA/cm²、開放端電圧は0.52V、形状因子は71%、光電変換効率は9.7%であった。

実施例 17

- [0172] 図3に示す構造の光電変換装置において、第1の透明導電層5のエッチング前の厚さが800nmであり、エッチング時間が150秒である以外は実施例13と同様の方法で光電変換装置用基板を形成した。

- [0173] エッチング後の第1の透明導電層5のシート抵抗は21Ω/□、膜厚は400nmであり、波長550nmの光に対する透過率は83.0%、ヘイズ率は78%であった。また、光学顕微鏡により表面形状を観察した結果、平均半径は1.45μm、開口部密度は19435mm⁻²、開口率は12.8%であった。

- [0174] 光電変換装置用基板上に、実施例13と同様の方法で光電変換層13、裏面電極層15を形成し、透光性基板3側から光を入射する光電変換装置を作製した。

- [0175] 得られた光電変換装置のAM1.5(100mW/cm²)照射条件下におけるセル面積1 cm²の電流-電圧特性を測定したところ、短絡電流密度は26.6mA/cm²、開放端電圧は0.52V、形状因子は71%、光電変換効率は9.8%であった。

実施例 18

- [0176] 図3に示す構造の光電変換装置において、第1の透明導電層5のエッチング前の厚さが850nmであり、エッチング時間が160秒である以外は実施例13と同様の方法で光電変換装置用基板を形成した。

- [0177] エッチング後の第1の透明導電層5のシート抵抗は20Ω/□、平均膜厚は400nmであり、波長550nmの光に対する透過率は82.2%、ヘイズ率は78%であった。また、光学顕微鏡により表面形状を観察した結果、平均半径は2.18μm、開口部密度は16795mm⁻²、開口率は25.0%であった。

- [0178] 光電変換装置用基板上に、実施例13と同様の方法で光電変換層13、裏面電極層15を形成し、透光性基板3側から光を入射する光電変換装置を作製した。

- [0179] 得られた光電変換装置のAM1.5(100mW/cm²)照射条件下におけるセル面積1

cm²の電流-電圧特性を測定したところ、短絡電流密度は26.3mA/cm²、開放端電圧は0.52V、形状因子は71%、光電変換効率は9.7%であった。

実施例 19

[0180] 図3に示す構造の光電変換装置において、第1の透明導電層5のエッチング前の厚さが900nmであり、エッチング時間が170秒である以外は実施例13と同様の方法で光電変換装置用基板を形成した。

[0181] エッチング後の第1の透明導電層5のシート抵抗は21Ω/□、平均膜厚は410nmであり、波長550nmの光に対する透過率は80.9%、ヘイズ率は72%であった。また、光学顕微鏡により表面形状を観察した結果、平均半径は2.73μm、開口部密度は12065mm⁻²、開口率は28.2%であった。

[0182] 光電変換装置用基板上に、実施例13と同様の方法で光電変換層13、裏面電極層15を形成し、透光性基板3側から光を入射する光電変換装置を作製した。

[0183] 得られた光電変換装置のAM1.5(100mW/cm²)照射条件下におけるセル面積1cm²の電流-電圧特性を測定したところ、短絡電流密度は25.0mA/cm²、開放端電圧は0.52V、形状因子は71%、光電変換効率は9.2%であった。

実施例 20

[0184] 図3に示す構造の光電変換装置において、第1の透明導電層5のエッチング前の厚さが950nmであり、エッチング時間が180秒である以外は実施例13と同様の方法で光電変換装置用基板を形成した。

[0185] エッチング後の第1の透明導電層5のシート抵抗は22Ω/□、平均膜厚は420nmであり、波長550nmの光に対する透過率は81.0%、ヘイズ率は68%であった。また、光学顕微鏡により表面形状を観察した結果、平均半径は2.92μm、開口部密度は11981mm⁻²、開口率は32.1%であった。

[0186] 光電変換装置用基板上に、実施例13と同様の方法で光電変換層13、裏面電極層15を形成し、透光性基板3側から光を入射する光電変換装置を作製した。

[0187] 得られた光電変換装置のAM1.5(100mW/cm²)照射条件下におけるセル面積1cm²の電流-電圧特性を測定したところ、短絡電流密度は24.6mA/cm²、開放端電圧は0.52V、形状因子は70%、光電変換効率は9.0%であった。

実施例 21

- [0188] 図3に示す構造の光電変換装置において、第1の透明導電層5のエッチング前の厚さが1000nmであり、エッチング時間が190秒である以外は実施例13と同様の方法で光電変換装置用基板を形成した。
- [0189] エッチング後の第1の透明導電層5のシート抵抗は $22\Omega/\square$ 、平均膜厚は420nmであり、波長550nmの光に対する透過率は81.3%、ヘイズ率は66%であった。また、光学顕微鏡により表面形状を観察した結果、平均半径は $3.13\mu\text{m}$ 、開口部密度は 12012mm^{-2} 、開口率は36.9%であった。
- [0190] 光電変換装置用基板上に、実施例13と同様の方法で光電変換層13、裏面電極層15を形成し、透光性基板3側から光を入射する光電変換装置を作製した。
- [0191] 得られた光電変換装置のAM1.5($100\text{mW}/\text{cm}^2$)照射条件下におけるセル面積 1cm^2 の電流-電圧特性を測定したところ、短絡電流密度は $23.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 、開放端電圧は0.52V、形状因子は70%、光電変換効率は8.5%であった。
- [0192] (比較例4)
- 図3に示す構造の光電変換装置において、第1の透明導電層5のエッチング前の厚さが1100nmであり、エッチング時間が210秒である以外は実施例13と同様の方法で光電変換装置用基板を形成した。
- [0193] エッチング後の第1の透明導電層5のシート抵抗は $23\Omega/\square$ 、平均膜厚は430nmであり、波長550nmの光に対する透過率は85.9%、ヘイズ率は52%であった。また、光学顕微鏡により表面形状を観察した結果、平均半径は $3.50\mu\text{m}$ 、開口部密度は 9732mm^{-2} 、開口率は37.4%であった。
- [0194] 光電変換装置用基板上に、実施例13と同様の方法で光電変換層13、裏面電極層15を形成し、透光性基板3側から光を入射する光電変換装置を作製した。
- [0195] 得られた光電変換装置のAM1.5($100\text{mW}/\text{cm}^2$)照射条件下におけるセル面積 1cm^2 の電流-電圧特性を測定したところ、短絡電流密度は $22.0\text{mA}/\text{cm}^2$ 、開放端電圧は0.51V、形状因子は70%、光電変換効率は7.9%であった。
- [0196] (従来例1)

図3において、光電変換装置用基板の第1の透明導電層5は1層構造で開口部7

は無く、表面凹凸だけが存在すること以外は図3と同じ構造の光電変換装置を以下のように作製した。

- [0197] 透光性基板3として表面が平滑なガラス基板を用い、透光性基板3上に第1の透明導電層5として酸化亜鉛を600nm厚さになるように形成し、液温25℃の0.5%塩酸水溶液に90秒浸した後、基板表面を純水で十分に洗浄すること以外は実施例13と同様の方法で光電変換装置用基板を形成した。この第1の透明導電層5の平均膜厚は380nm、シート抵抗は $15\Omega/\square$ 、波長550nmの光に対する透過率は76.0%、ヘイズ率が66%であり、開口部7は存在しない。
- [0198] 光電変換装置用基板上に、実施例13と同様の方法で光電変換層13、裏面電極層15を形成し、透光性基板3側から光を入射する光電変換装置を作製した。
- [0199] 得られた光電変換装置のAM1.5($100\text{mW}/\text{cm}^2$)照射条件下におけるセル面積 1cm^2 の電流-電圧特性を測定したところ、短絡電流密度は $22.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 、開放端電圧は0.52V、形状因子は72%、光電変換効率は8.4%であった。
- [0200] (従来例1、比較例4、実施例13から21の考察)
- 表2は上述の実施例13から21、比較例4及び従来例1による光電変換装置用基板の諸特性および光電変換装置の光電変換特性をまとめた結果である。
- [0201] [表2]

	ヘイズ率 (%)	透過率 (%)	平均半径 (μm)	開口部密度 (個/ mm^2)	開口率 (%)	短絡電流密度 (mA/cm^2)	開放端 電圧(V)	形状因子 (%)	光電変換 効率(%)
従来例1	66	76.0	0.00	0	0.0	22.5	0.52	72	8.4
実施例13	67	78.0	0.51	9735	0.8	23.3	0.52	72	8.7
実施例14	65	84.0	0.91	14735	3.8	24.2	0.52	71	8.9
実施例15	71	83.8	1.27	15009	7.6	25.5	0.52	71	9.4
実施例16	76	84.3	1.45	15388	10.1	26.3	0.52	71	9.7
実施例17	78	83.0	1.45	19435	12.8	26.6	0.52	71	9.8
実施例18	78	82.2	2.18	16795	25.0	26.3	0.52	71	9.7
実施例19	72	80.9	2.73	12065	28.2	25.0	0.52	71	9.2
実施例20	68	81.0	2.92	11981	32.1	24.6	0.52	70	9.0
実施例21	66	81.3	3.13	12012	36.9	23.5	0.52	70	8.5
比較例4	52	85.9	3.50	9732	37.4	22.0	0.51	70	7.9

[0202] まず、光電変換装置用基板の特性について考える。光電変換装置用基板は、シート抵抗が $25\Omega/\square$ 以下で、ほぼ一定になるように、エッチング前の膜厚が薄い場合はエッチング時間を短く、エッチング前の膜厚が厚い場合はエッチング時間を長くして調節し、作製した。そのため、開口率が大きい場合ほど、エッチング後の平均膜厚が次第に増加していく傾向にある。

- [0203] 表2より、従来例1、実施例13から21、比較例4の順番で、平均半径の値が大きくなると共に開口率も増加していることが明らかになった。一方、開口部密度は実施例17のときを極大値とする上に凸な曲線を描いて変化した。開口部密度の変化の傾向は、平均半径が小さい場合においては、平均半径、開口部密度は共に大きくなることができるが、平均半径が一定以上の大きさになると開口部同士が接触し次第に一体化してゆくため開口部密度の値が小さくなっていくことに起因していると考えられる。
- [0204] 次に、光電変換特性に大きな影響を与えるヘイズ率(550nm)および透過率が、開口率によりどのように変化するのかについて考える。従来例1、実施例13から21、比較例4の順番で開口率が増加するにつれて、ヘイズ率(550nm)および透過率は実施例15から18のときを極大値とする上に凸な曲線を描く傾向を示すことが明らかになった。また、ヘイズ率(550nm)および透過率のいずれにおいても従来例1と比較すると実施例13から21の方が高い値を示すことがわかった。
- [0205] 続いて、光電変換装置用基板の特性が光電変換装置の特性に与える効果について考える。図13に開口率と短絡電流密度との相関関係を示す。図13において、符号52(□)は従来例1について、符号53(●)は実施例13から実施例21について、符号54(×)は比較例4についてのデータを示す。
- [0206] 図13によると、開口率が小さい場合、短絡電流密度は開口率の増加と共に増加する。開口率が10〜25%程度になると、短絡電流密度の増加は止まり、極大を形成する。さらに、開口率が25%より大きくなると、短絡電流密度は、減少し始める。また、0.8〜37%の範囲で開口部が存在しない従来例1(開口率0%)よりも高い値が得られることがわかる。また、実施例21と比較例4とを比較すると、開口率が何れも37%前後で大きく変わっているわけではないにもかかわらず、短絡電流密度は比較例4の方が大きく下回っている。これは、表2より、平均半径が3.5 μm まで大きくなりすぎるとヘイズ率が急激に低下してしまうために生じた結果ではないかと考えられる。また、表2より、開放端電圧および形状因子は、開口率0.8〜37%の範囲で大きくは低下していない。以上より、光電変換効率は短絡電流密度とほぼ同様の傾向を示すことが明らかになった。
- [0207] したがって、光電変換装置の光電変換効率を向上させるためには、開口率を0.8

〜37%の範囲とし、さらに、平均半径を $3.13\mu\text{m}$ 以下にすることが好ましいことが分かる。

- [0208] これらの効果より、開放端電圧および形状因子をほとんど低下させることなく短絡電流密度を大きく向上させることができ、もって光電変換効率を向上させることができたと考えられる。

実施例 22

- [0209] 図4に示す構造の光電変換装置41を以下のように作製した。

- [0210] 実施例17と同様にして第1の透明導電層5まで形成した後、第1の透明導電層5上にマグネトロンスパッタリング法により基板温度 200°C で、第2の透明導電層11として酸化亜鉛を厚さ 5nm となるように光電変換装置用基板を形成した。第2の透明導電層11形成後のシート抵抗は $21\Omega/\square$ であり、波長 550nm の光に対する透過率は 83.0% 、ヘイズ率は 78% であった。実施例17と比較すると、透過率、ヘイズ率、シート抵抗いずれの値も変化していないことが明らかになった。第2の透明導電層11の表面形状を詳細に調べるため、光学顕微鏡および原子間力顕微鏡により表面形状を観察した。その結果、第2の透明導電層11により開口部7を被覆していることが分かった。

- [0211] 前記光電変換装置用基板上に、光電変換層13および裏面電極層15の順に実施例13と同様にして形成し、透光性基板3側から光を入射する光電変換装置を作製した。

- [0212] 得られた光電変換装置の $\text{AM}1.5(100\text{mW}/\text{cm}^2)$ 照射条件下におけるセル面積 1cm^2 の電流-電圧特性を測定したところ、短絡電流密度は $26.6\text{mA}/\text{cm}^2$ 、開放端電圧は 0.52V 、形状因子は 71% 、光電変換効率は 9.8% であった。

実施例 23

- [0213] 図4に示す構造の光電変換装置において、第2の透明導電層11の膜厚が 10nm である以外は実施例22と同様の方法で光電変換装置用基板を形成した。

- [0214] 第2の透明導電層11形成後のシート抵抗は $18\Omega/\square$ であり、波長 550nm の光に対する透過率は 82.5% 、ヘイズ率は 78% であった。実施例17と比較すると、透過率及びヘイズ率をほとんど変化させずにシート抵抗を低下できていることが明らかに

なった。第2の透明導電層11の表面形状を詳細に調べるため、光学顕微鏡および原子間力顕微鏡により表面形状を観察した。その結果、第2の透明導電層11により開口部7を被覆していることが分かった。

[0215] 前記第2の透明導電層11上に、光電変換層13および裏面電極層15の順に実施例13と同様にして形成し、透光性基板3側から光を入射する光電変換装置を作製した。

[0216] 得られた光電変換装置のAM1.5(100mW/cm²)照射条件下におけるセル面積1cm²の電流-電圧特性を測定したところ、短絡電流密度は26.6mA/cm²、開放端電圧は0.52V、形状因子は72%、光電変換効率は9.9%であった。

実施例 24

[0217] 図4に示す構造の光電変換装置において、第2の透明導電層11の膜厚が20nmである以外は実施例22と同様の方法で光電変換装置用基板を形成した。

[0218] 第2の透明導電層11形成後のシート抵抗は17Ω/□であり、波長550nmの光に対する透過率は82.0%、ヘイズ率は78%であった。

[0219] 前記光電変換装置用基板上に、光電変換層13および裏面電極層15の順に実施例13と同様にして形成し、透光性基板3側から光を入射する光電変換装置を作製した。

[0220] 得られた光電変換装置のAM1.5(100mW/cm²)照射条件下におけるセル面積1cm²の電流-電圧特性を測定したところ、短絡電流密度は26.5mA/cm²、開放端電圧は0.53V、形状因子は73%、光電変換効率は10.1%であった。

実施例 25

[0221] 図4に示す構造の光電変換装置において、第2の透明導電層11の膜厚が50nmである以外は実施例22と同様の方法で光電変換装置用基板を形成した。

[0222] 第2の透明導電層11形成後のシート抵抗は15Ω/□であり、波長550nmの光に対する透過率は81.5%、ヘイズ率は78%であった。

[0223] 前記光電変換装置用基板上に、光電変換層13および裏面電極層15の順に実施例13と同様にして形成し、透光性基板3側から光を入射する光電変換装置を作製した。

- [0224] 得られた光電変換装置のAM1.5(100mW/cm²)照射条件下におけるセル面積1 cm²の電流-電圧特性を測定したところ、短絡電流密度は26.5mA/cm²、開放端電圧は0.53V、形状因子は73%、光電変換効率は10.2%であった。

実施例 26

- [0225] 図4に示す構造の光電変換装置において、第2の透明導電層11の膜厚が80nmである以外は実施例22と同様の方法で光電変換装置用基板を形成した。
- [0226] 第2の透明導電層11形成後のシート抵抗は13Ω/□であり、波長550nmの光に対する透過率は80.5%、ヘイズ率は77%であった。
- [0227] 前記光電変換装置用基板上に、光電変換層13および裏面電極層15の順に実施例13と同様にして形成し、透光性基板3側から光を入射する光電変換装置を作製した。
- [0228] 得られた光電変換装置のAM1.5(100mW/cm²)照射条件下におけるセル面積1 cm²の電流-電圧特性を測定したところ、短絡電流密度は26.0mA/cm²、開放端電圧は0.53V、形状因子は73%、光電変換効率は10.1%であった。

実施例 27

- [0229] 図4に示す構造の光電変換装置において、第2の透明導電層11の膜厚が100nmである以外は実施例22と同様の方法で光電変換装置用基板を形成した。
- [0230] 第2の透明導電層11形成後のシート抵抗は10Ω/□であり、波長550nmの光に対する透過率は79.0%、ヘイズ率は77%であった。
- [0231] 前記光電変換装置用基板上に、光電変換層13および裏面電極層15の順に実施例13と同様にして形成し、透光性基板3側から光を入射する光電変換装置を作製した。
- [0232] 得られた光電変換装置のAM1.5(100mW/cm²)照射条件下におけるセル面積1 cm²の電流-電圧特性を測定したところ、短絡電流密度は25.4mA/cm²、開放端電圧は0.53V、形状因子は74%、光電変換効率は9.9%であった。

実施例 28

- [0233] 図4に示す構造の光電変換装置において、第2の透明導電層11の膜厚が120nmである以外は実施例22と同様の方法で光電変換装置用基板を形成した。

[0234] 第2の透明導電層11形成後のシート抵抗は $5\Omega/\square$ であり、波長550nmの光に対する透過率は77.5%、ヘイズ率は76%であった。

[0235] 前記光電変換装置用基板上に、光電変換層13および裏面電極層15の順に実施例13と同様にして形成し、透光性基板3側から光を入射する光電変換装置を作製した。

[0236] 得られた光電変換装置のAM1.5($100\text{mW}/\text{cm}^2$)照射条件下におけるセル面積 1cm^2 の電流-電圧特性を測定したところ、短絡電流密度は $24.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 、開放端電圧は0.53V、形状因子は74%、光電変換効率は9.6%であった。

[0237] (実施例17、実施例22から28の考察)

表3は上述の実施例17、実施例22から28による光電変換装置用基板の諸特性および光電変換装置の光電変換特性をまとめた結果である。

[0238] [表3]

	第2の透明導電層の膜厚(nm)	ヘイズ率(%)	透過率(%)	シート抵抗(Ω/\square)	短絡電流密度(mA/cm^2)	開放端電圧(V)	形状因子(%)	光電変換効率(%)
実施例17	0	78	83.0	21	26.6	0.52	71	9.8
実施例22	5	78	83.0	21	26.6	0.52	71	9.8
実施例23	10	78	82.5	18	26.6	0.52	72	9.9
実施例24	20	78	82.0	17	26.5	0.53	73	10.1
実施例25	50	78	81.5	15	26.5	0.53	73	10.2
実施例26	80	77	80.5	13	26.0	0.53	73	10.1
実施例27	100	77	79.0	10	25.4	0.53	74	9.9
実施例28	120	76	77.5	5	24.5	0.53	74	9.6

[0239] まず、光電変換装置用基板の特性について考える。実施例17、実施例22から28の順番で、膜厚が増加するに伴い、シート抵抗が減少していくこと、透過率がわずかに低下していくこと、ヘイズ率はほとんど変化しないことが表3よりわかる。このときの光電変換効率と第2の透明導電層の膜厚との相関関係を図14に示す。図14において、符号56(\square)は実施例17について、符号57(\bullet)は実施例22～実施例28についてのデータを示す。

[0240] 実施例22から28の何れにおいても表2記載の実施例17を上回る光電変換効率が得られていることがわかる。より詳細に見ると、第2の透明導電層の膜厚が5nm以下の場合には、第2の透明導電層を設けていない実施例17と比較して光電変換特性は変化せず、120nm以上になると光電変換効率が実施例17を下回るため、光電変

換効率が大きく向上した10nm～100nmの範囲がより好ましいことが明らかになった。これは、第2の透明導電層の膜厚が5nm以下の場合には、膜厚が薄いため十分な効果が得られていないためであると考えられる。一方、第2の透明導電層の膜厚が120nm以上の場合には、透過率の低下による短絡電流密度の低下がシート抵抗の低減による形状因子および開放端電圧の向上効果を上回ってしまうと考えられる。すなわち、第2の透明導電層の膜厚が10nm～100nmの範囲で、第2の透明導電層の膜厚を増加させると、ヘイズ率および透過率にほとんど影響を与えることなく、シート抵抗の減少による形状因子および開放端電圧の向上効果を実現できると考えられる。

[0241] したがって、変換装置の光電変換効率を大きく向上させるためには、第2の透明導電層の膜厚が10nm～100nmの範囲であることが望ましい。

[0242] これらの効果より、短絡電流密度をほとんど低下させることなく開放端電圧および形状因子を向上させることができ、もって光電変換効率を向上させることができたと考えられる。

実施例 29

[0243] 図5は、実施例29に係る積層型光電変換装置51を示す断面図である。図5に示す構造の光電変換装置51を以下のように作製した。

[0244] 実施例17と同様にして光電変換装置用基板まで形成した後、プラズマCVD法により、原料ガスに SiH_4 、 H_2 、 B_2H_6 を用い、p導電型不純物原子であるボロンが0.2原子%ドーパされるようにp型微結晶シリコン層を厚さ15nmで堆積して、p型半導体層23aを形成した。次に、原料ガスに SiH_4 、 H_2 を用いてi型微結晶シリコン層を厚さ300nmで堆積して、i型半導体層23bを形成した。次に、原料ガスに SiH_4 、 H_2 、 PH_3 を用い、n導電型不純物原子であるリンが0.2原子%ドーパされるようにn型アモルファスシリコン層を厚さ25nmで堆積して、n型半導体層23cを形成した。これにより、第1の光電変換層23が形成された。製膜時の基板温度は各々の層において200℃とした。

次に、実施例13で光電変換層13を形成したのと同じ条件で、第2の光電変換層25を形成した。さらに、実施例13と同じ条件で、裏面電極層15を形成した。

以上より、透光性基板3側から光を入射する積層型光電変換装置51を作製した。

- [0245] 得られた積層型光電変換装置のAM1. 5 (100mW/cm²) 照射条件下におけるセル面積1cm²の電流-電圧特性を測定したところ、短絡電流密度は13. 1mA/cm²、開放端電圧は1. 35V、形状因子は72%、光電変換効率は12. 7%であった。

実施例 30

- [0246] 図6は、実施例30に係る積層型光電変換装置61を示す断面図である。実施例29との違いは、第1及び第2の光電変換層23、25の間に第1の中間層27が形成されている点である。

- [0247] 以下、図6を用いて、積層型光電変換装置61の製造方法について説明する。

まず、実施例29と同じ方法で、第1の光電変換層23まで形成した。

次に、マグネトロンスパッタリング法により基板温度200℃で、酸化亜鉛を厚さ100nmで堆積して第1の中間層27を形成した。

次に、実施例29と同じ方法で、第2の光電変換層25及び裏面電極層15を形成した。

以上の工程により、透光性基板3側から光を入射する積層型光電変換装置61を作製した。

- [0248] 得られた積層型光電変換装置のAM1. 5 (100mW/cm²) 照射条件下におけるセル面積1cm²の電流-電圧特性を測定したところ、短絡電流密度は13. 3mA/cm²、開放端電圧は1. 38V、形状因子は73%、光電変換効率は13. 4%であった。

実施例 31

- [0249] 図7は、実施例31に係る積層型光電変換装置71を示す断面図である。実施例30との違いは、第1の中間層27は、第1及び第2の光電変換層23、25が互いに接触するような少なくとも1つの開口部29を有する点である。

- [0250] 以下、図7を用いて、積層型光電変換装置71の製造方法について説明する。

まず、実施例29と同じ方法で、第1の光電変換層23まで形成した。

次に、マグネトロンスパッタリング法により基板温度200℃で、酸化亜鉛を厚さ200nmで堆積して第1の中間層27を形成した。

次に、第1の中間層27の表面のエッチングを、実施例17の第1の透明導電層5の

エッチングと同様の方法で行うことにより、開口部29を形成した。ただし、エッチング時間は、20秒である。こうして得られた第1の中間層27の表面形状を詳細に調べるため、光学顕微鏡および原子間力顕微鏡により表面形状を観察した。その結果、第1の中間層27には第1の光電変換層23が露出した開口部29が点在していることが分かった。また、第1の中間層27表面には、凹凸28が形成されている。

次に、実施例29と同じ方法で、第2の光電変換層25及び裏面電極層15を形成した。

以上の工程により、透光性基板3側から光を入射する積層型光電変換装置71を製作した。

- [0251] 得られた積層型光電変換装置のAM1.5(100mW/cm²)照射条件下におけるセル面積1cm²の電流-電圧特性を測定したところ、短絡電流密度は13.7mA/cm²、開放端電圧は1.37V、形状因子は73%、光電変換効率は13.7%であった。

実施例 32

- [0252] 図8は、実施例32に係る積層型光電変換装置81を示す断面図である。実施例31との違いは、第1の中間層27と、第2の光電変換層25との間に、第1の中間層27の開口部29を被覆する第2の中間層33が形成されていることである。

- [0253] 以下、図8を用いて、積層型光電変換装置81の製造方法について説明する。

まず、実施例31と同じ方法で、第1の中間層27を形成し、第1の中間層27をエッチングすることにより、開口部29を形成するまでの工程を行った。

次に、第2の透明導電層11と同様の製法で酸化亜鉛を厚さ15nmで堆積して第2の中間層33を形成した。

ここで、第2の中間層33の表面形状を詳細に調べるため、光学顕微鏡および原子間力顕微鏡により表面形状を観察した。その結果、第2の中間層33は、第1の中間層27の開口部29を被覆していることが分かった。

次に、実施例29と同じ方法で、第2の光電変換層25及び裏面電極層15を形成した。

以上の工程により、透光性基板3側から光を入射する積層型光電変換装置81を製作した。

- [0254] 得られた積層型光電変換装置のAM1.5(100mW/cm²)照射条件下におけるセル面積1cm²の電流-電圧特性を測定したところ、短絡電流密度は13.6mA/cm²、開放端電圧は1.39V、形状因子は74%、光電変換効率は13.9%であった。

実施例 33

- [0255] 図9は、実施例33に係る積層型光電変換装置91を示す断面図である。実施例29との違いは、本実施例では、第1の透明導電層5の開口部7を覆うように第2の透明導電層11が形成されている点である。

- [0256] 第1の光電変換層23、第2の光電変換層25、及び裏面電極層15は、実施例29と同様の方法で形成した。これにより、透光性基板3側から光を入射する積層型光電変換装置91を作製した。

- [0257] 得られた積層型光電変換装置のAM1.5(100mW/cm²)照射条件下におけるセル面積1cm²の電流-電圧特性を測定したところ、短絡電流密度は13.0mA/cm²、開放端電圧は1.36V、形状因子は73%、光電変換効率は12.9%であった。

実施例 34

- [0258] 図10は、実施例34に係る積層型光電変換装置101を示す断面図である。実施例30との違いは、本実施例では、第1の透明導電層5の開口部7を覆うように第2の透明導電層11が形成されている点である。

- [0259] 第1の光電変換層23、第2の光電変換層25、第1の中間層27、及び裏面電極層15は、実施例30と同様の方法で形成した。これにより、透光性基板3側から光を入射する積層型光電変換装置101を作製した。

- [0260] 得られた積層型光電変換装置のAM1.5(100mW/cm²)照射条件下におけるセル面積1cm²の電流-電圧特性を測定したところ、短絡電流密度は13.2mA/cm²、開放端電圧は1.39V、形状因子は74%、光電変換効率は13.5%であった。

実施例 35

- [0261] 図11は、実施例35に係る積層型光電変換装置111を示す断面図である。実施例31との違いは、本実施例では、第1の透明導電層5の開口部7を覆うように第2の透明導電層11が形成されている点である。

- [0262] 第1の光電変換層23、第2の光電変換層25、開口部29を有する第1の中間層27

、及び裏面電極層15は、実施例31と同様の方法で形成した。これにより、透光性基板3側から光を入射する積層型光電変換装置111を作製した。

- [0263] 得られた積層型光電変換装置のAM1. 5(100mW/cm²)照射条件下におけるセル面積1cm²の電流-電圧特性を測定したところ、短絡電流密度は13. 6mA/cm²、開放端電圧は1. 38V、形状因子は73%、光電変換効率は13. 8%であった。

実施例 36

- [0264] 図12は、実施例36に係る積層型光電変換装置121を示す断面図である。実施例32との違いは、本実施例では、第1の透明導電層5の開口部7を覆うように第2の透明導電層11が形成されている点である。

- [0265] 第1の光電変換層23、第2の光電変換層25、開口部29を有する第1の中間層27、第2の中間層33及び裏面電極層15は、実施例32と同様の方法で形成した。これにより、透光性基板3側から光を入射する積層型光電変換装置121を作製した。

- [0266] 得られた積層型光電変換装置のAM1. 5(100mW/cm²)照射条件下におけるセル面積1cm²の電流-電圧特性を測定したところ、短絡電流密度は13. 5mA/cm²、開放端電圧は1. 41V、形状因子は74%、光電変換効率は14. 1%であった。

- [0267] (比較例5)

光電変換装置用基板の第1の透明導電層5は1層構造で開口部7は無く、表面凹凸だけが存在すること以外は図6と同じ構造の積層型光電変換装置を以下のように作製した。

- [0268] 従来例1と同様にして、光電変換装置用基板まで形成した後、第1の光電変換層13以降の層については実施例30と同様な製法で作製し、透光性基板3側から光を入射する積層型光電変換装置を作製した。

- [0269] 得られた積層型光電変換装置のAM1. 5(100mW/cm²)照射条件下におけるセル面積1cm²の電流-電圧特性を測定したところ、短絡電流密度は11. 8mA/cm²、開放端電圧は1. 38V、形状因子は73%、光電変換効率は11. 9%であった。

- [0270] (比較例5、実施例29から36の考察)

表4は上述の比較例5、実施例29から36による積層型光電変換装置の光電変換特性をまとめた結果である。表4より、従来の光電変換装置用基板および中間層を有

する比較例5の構造の場合より、実施例29から36の構造の方がいずれの場合においても高い短絡電流密度が得られ、光電変換効率を向上させることができたことが分かる。

[0271] [表4]

	第2の透明 導電層	第1の 中間層	第1の 中間層の 開口	第2の 中間層	短絡電流密度 (mA/cm ²)	開放端電圧 (V)	形状因子 (%)	光電変換効率 (%)
実施例29	×	×	×	×	13.1	1.35	72	12.7
実施例30	×	○	×	×	13.3	1.38	73	13.4
実施例31	×	○	○	×	13.7	1.37	73	13.7
実施例32	×	○	○	○	13.6	1.39	74	13.9
実施例33	○	×	×	×	13.0	1.36	73	12.9
実施例34	○	○	×	×	13.2	1.39	74	13.5
実施例35	○	○	○	×	13.6	1.38	73	13.8
実施例36	○	○	○	○	13.5	1.41	74	14.1
比較例5	×	○	×	×	11.8	1.38	73	11.9
	(開口部もなし)							

[0272] (第2の発明についての実施例)

以下、第2の発明の実施例を説明する。

尚、本実施例では積層型光電変換装置として、スーパーストレート型の水素化アモルファスシリコン／水素化微結晶シリコン積層型光電変換装置を例として挙げ説明する。

1. 中間層に開口部が存在する場合と、存在しない場合の比較

(実施例37)

1-1. 積層型光電変換装置の構造

図15は、実施例37に係る積層型光電変換装置の構造を示す断面図である。本実施例の積層型光電変換装置は、透光性基板201上に、前面透明導電層203、第1の光電変換層205、中間層207、第2の光電変換層209、裏面電極層211をこの順に重ねて備える。中間層207は、複数の開口部208を有し、第1及び第2の光電変換層205、209は、前記開口部208を介して互いに接触する。また、第1の光電変換層205は、p型半導体層205a、i型半導体層205b及びn型半導体層205cをこの順に重ねて備え、第2の光電変換層209は、p型半導体層209a、i型半導体層209b及びn型半導体層209cをこの順に重ねて備える。裏面電極層211は、裏面透明導電層211aと、導電層211bをこの順に重ねて備える。

[0273] 1-2. 積層型光電変換装置の製造方法

この積層型光電変換装置は、以下のように作製した。

[0274] まず、透光性基板201として表面が平滑なガラス基板を用い、前面透明導電層203として酸化亜鉛を厚さ500nmとなるようにマグネトロンスパッタリング法により基板温度200℃で形成した。続いて、前面透明導電層203表面のエッチングを行った。液温25℃の0.5%塩酸水溶液に90秒浸した後、前面透明導電層203表面を純水で十分に洗浄した。エッチング後の前面透明導電層203のシート抵抗は15Ω/□、膜厚は380nmであり、波長550nmの光に対する透過率は80%、ヘイズ率は45%であった。

[0275] 得られた基板上に、プラズマCVD法により、原料ガスに SiH_4 、 H_2 、 B_2H_6 を用い、導電型決定不純物原子であるボロンが0.2原子%ドーパされるように作製したp型アモ

ルファスシリコン層を厚さ15nmで堆積して、p型半導体層205aを形成した。次に、原料ガスに SiH_4 、 H_2 を用いて作製したi型アモルファスシリコン層を厚さ300nmで堆積して、i型半導体層205bを形成した。次に、原料ガスに SiH_4 、 H_2 、 PH_3 を用い、導電型決定不純物原子であるリンが0.2原子%ドーパされるように作製したn型アモルファスシリコン層を厚さ25nmで堆積して、n型半導体層205cを形成した。これにより、第1の光電変換層205が形成された。製膜時の基板温度は各々の層において200℃とした。

[0276] 第1の光電変換層205の上に、マグネトロンスパッタリング法により基板温度200℃で、中間層207として酸化亜鉛を厚さ200nmとなるように形成した。続いて、中間層207表面のエッチングを行い開口部208を形成した。前面透明導電層203のエッチングと同様に液温25℃の0.5%塩酸水溶液に20秒浸した後、中間層207表面を純水で十分に洗浄し、乾燥させた。こうして得られた中間層207の表面形状を詳細に調べるため、光学顕微鏡により表面形状を観察した。その結果、中間層207ではn型半導体層205cが露出した開口部208が点在していることが確認された。

[0277] 開口部208を有する中間層207の上に、プラズマCVD法により、原料ガスに SiH_4 、 H_2 、 B_2H_6 を用い、導電型決定不純物原子であるボロンが0.02原子%ドーパされるように作製したp型微結晶シリコン層を厚さ20nmで堆積して、p型半導体層209aを形成した。次に、原料ガスに SiH_4 、 H_2 を用いて作製したi型微結晶シリコン層を厚さ2.5μmで堆積して、i型半導体層209bを形成した。次に、原料ガスに SiH_4 、 H_2 、 PH_3 を用い導電型決定不純物原子であるリンが0.2原子%ドーパされるように作製したn型アモルファスシリコン層を厚さ25nmで堆積して、n型半導体層209cを形成した。これにより、第2の光電変換層209が形成された。製膜時の基板温度は各々の層において200℃とした。

[0278] 第2の光電変換層209上にマグネトロンスパッタリング法により裏面透明導電層211aとして酸化亜鉛を厚さ50nmと導電層211bとして銀を厚さ500nm、2層を合わせて裏面電極層211として形成し、基板201側から光を入射する積層型光電変換装置を作製した。

[0279] 得られた積層型光電変換装置のAM1.5(100mW/cm²)照射条件下における

受光面積 1cm^2 の電流-電圧特性を測定したところ、短絡電流密度(J_{sc})は $12.7\text{mA}/\text{cm}^2$ 、開放端電圧(V_{oc})は 1.39V 、形状因子(F.F.)は 73.1% 、光電変換効率(Eff.)は 12.9% であった。

[0280] 1-3. 比較例6

図16は、比較例6に係る積層型光電変換装置の構造を示す断面図である。実施例37が開口部208を有する中間層207を備える代わりに、比較例6は、開口部を有しない中間層217を備える。それ以外の構造は、実施例37と同様である。

[0281] 実施例37と同様にして第1の光電変換層205まで形成した後、第1の光電変換層205の上に、マグネトロンスパッタリング法により基板温度 200°C で、中間層217として酸化亜鉛を厚さ 100nm となるように形成した。酸化亜鉛の厚さは、実施例37の開口部208を有する中間層207の平均厚さと同じになるように決めた。

[0282] 中間層217の上に、実施例37と同様にして第2の光電変換層209及び裏面電極層211を作製し、基板201側から光を入射する積層型光電変換装置を作製した。

[0283] 得られた積層型光電変換装置のAM1.5($100\text{mW}/\text{cm}^2$)照射条件下における受光面積 1cm^2 の電流-電圧特性を測定したところ、 J_{sc} は $11.8\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 V_{oc} は 1.38V 、F.F.は 73.2% 、Eff.は 11.9% であった。

[0284] 表5は上述の実施例37及び比較例6による積層型光電変換装置の光電変換特性をまとめた結果である。

[0285] [表5]

	JSC (mA/cm ²)	VOC (V)	F.F. (%)	E.f.f. (%)	分光感度特性 (相対値)	
					第1の光電変換層	第2の光電変換層
実施例37	12.7	1.39	73.1	12.9	1.02	1.03
比較例6	11.8	1.38	73.2	11.9	1.00	0.95

[0286] ここで、第1の光電変換層205と第2の光電変換層209とを独立に測定した分光感度特性をもとに算出した、それぞれの出力電流値を、比較例6における第1の光電変換層205の出力電流値を1として規格化した相対値で表した結果も併載している。なお、分光感度特性は、白色光(100mW/cm²)照射下、室温(25℃)、バイアス電圧

0V、受光面積 0.25cm^2 の条件で測定した。

- [0287] 比較例6においては、中間層217で反射された光のうち第1の光電変換層205の禁制帯幅では吸収できない長波長光が光電変換に寄与しない損失となっているために、第1の光電変換層205の出力電流値が1.00であるのに対して第2の光電変換層209では、0.95しか出力していないと考えられる。積層型光電変換装置では各光電変換層が直列に接続されているため、相対的に小さい第2の光電変換層209の出力電流値が積層型光電変換装置全体としての出力電流値になるため、比較例6の J_{sc} は低い値になっていると考えられる。
- [0288] 一方、実施例37においては、開口部208の存在により、前記長波長光を第2の光電変換層209へ導くことが可能になる。また、開口部208の存在により、中間層207での短波長光の反射が減少し、第1の光電変換層205の電流値が減少するとも考えられるが、実際は、第1の光電変換層205での電流値は減少していない。これは、短波長光の多くは、中間層207に到達する前に第1の光電変換層205で吸収されるため、中間層207での反射率低減の影響が長波長光と比較して相対的に小さく、第1の光電変換層205での電流値の減少につながらなかったと考えられる。このため、第1の光電変換層205の出力電流値が比較例6の場合より低下することなく、第2の光電変換層209の出力電流値が比較例6の場合より飛躍的に増加していることが表5よりわかる。
- [0289] また、表5より第1の光電変換層205の出力電流値が比較例6の場合よりわずかながら増加していることがわかる。これは、中間層207に形成された開口部208による表面形状の変化等により第1の光電変換層205内での光閉じ込め効果が向上したためであると考えられる。このことから、第2の光電変換層209の出力電流値の増加にも開口部208による第2の光電変換層209内での光閉じ込め向上効果が一部寄与している可能性が推察される。さらに、表5より開口部208の有無により、 V_{oc} 、F.F.はほとんど影響を受けないことがわかる。
- [0290] これらの効果より、 V_{oc} 、F.F.を低下させることなく積層型光電変換装置全体としての J_{sc} を増加させることができ、もってEff.を向上させることができたと考えられる。
- [0291] 2. 中間層の開口率を変化させたときの特性変化

2-1. 実施例38〜47

実施例38〜47では、図15に示す構造の積層型光電変換装置を以下のように作製した。

まず、透光性基板201として表面が平滑なガラス基板を用い、前面透明導電層203として酸化亜鉛を厚さ600nmとなるようにマグネトロンスパッタリング法により基板温度200℃で形成した。続いて、前面透明導電層203表面のエッチングを行った。液温25℃の0.5%塩酸水溶液に90秒浸した後、前面透明導電層203表面を純水で十分に洗浄した。エッチング後の前面透明導電層203のシート抵抗は15Ω/□、平均膜厚は380nmであり、波長550nmの光に対する透過率は80%、ヘイズ率は45%であった。

[0292] 前面透明導電層203の上に、プラズマCVD法により、原料ガスに SiH_4 、 H_2 、 B_2H_6 を用い、p導電型不純物原子であるボロンが0.2原子%ドーパされるようにp型アモルファスシリコン層を厚さ15nmで堆積して、p型半導体層205aを形成した。次に、原料ガスに SiH_4 、 H_2 を用いてi型アモルファスシリコン層を厚さ300nmで堆積して、i型半導体層205bを形成した。次に、原料ガスに SiH_4 、 H_2 、 PH_3 を用い、n導電型不純物原子であるリンが0.2原子%ドーパされるようにn型アモルファスシリコン層を厚さ25nmで堆積して、n型半導体層205cを形成した。これにより、第1の光電変換層205が形成された。製膜時の基板温度は各々の層において200℃とした。

[0293] 次に、マグネトロンスパッタリング法により基板温度200℃で、表6記載のように初期膜厚を変化させて酸化亜鉛を堆積した。

堆積した酸化亜鉛の表面のエッチングを、前面透明導電層203のエッチングと同様の方法で行うことにより開口部208を有する中間層207を形成した。ただし、エッチング時間は、表6記載のように変化した。尚、エッチング後の中間層207の平均膜厚は100nmである。

こうして得られた中間層207の表面形状を詳細に調べるため、光学顕微鏡および原子間力顕微鏡により表面形状を観察した。その結果、中間層207には第1の光電変換層205が露出した開口部208が点在していることが分かった。また、中間層207表面には、凹凸207aが形成されている。

[0294] 次に、中間層207上に、プラズマCVD法により、原料ガスに SiH_4 、 H_2 、 B_2H_6 を用い、p導電型不純物原子であるボロンが0.02原子%ドーパされるようにp型微結晶シリコン層を厚さ20nmで堆積して、p型半導体層209aを形成した。次に、原料ガスに SiH_4 、 H_2 を用いてi型微結晶シリコン層を厚さ $2.5\mu\text{m}$ で堆積して、i型半導体層209bを形成した。次に、原料ガスに SiH_4 、 H_2 、 PH_3 を用い、n導電型不純物原子であるリンが0.2原子%ドーパされるようにn型アモルファスシリコン層を厚さ25nmで堆積して、n型半導体層209cを形成した。これにより、第2の光電変換層209が形成された。製膜時の基板温度は各々の層において 200°C とした。

[0295] 次に、第2の光電変換層209上に、マグネトロンスパッタリング法により酸化亜鉛を厚さ50nmで堆積して裏面透明導電層211aを形成し、さらに、銀を厚さ500nmで堆積して導電層211bを形成し、2層を合わせて裏面電極層211とした。以上の工程により、透光性基板201側から光を入射する積層型光電変換装置を作製した。

[0296] 2-2. 比較例7-8

比較例7では図16に示すように開口部が無い中間層217が存在する積層型光電変換装置を、比較例8では中間層が存在しない積層型光電変換装置を以下のように作製した。尚、比較例7-8において中間層以外の部分については実施例38-47と同じ構造である。

実施例38-47と同様にして、第1の光電変換層205まで形成した後、比較例7では第1の光電変換層205の上にマグネトロンスパッタリング法により基板温度 200°C で、酸化亜鉛を厚さ100nmで堆積して中間層217を形成した。また、比較例8では中間層は形成しない。

次に、比較例7では中間層217上に、比較例8では第1の光電変換層205上に、実施例38-47と同じ方法で第2の光電変換層209及び裏面電極層211を形成した。以上の工程により、透光性基板201側から光を入射する積層型光電変換装置を作製した。

[0297] 2-3. 実施例48

実施例48について、便宜的に図15を用いて説明するが、中間層207の表面形状は、以下に述べる通り、異なっている。

実施例48では中間層207に開口部208は存在するが、開口部208以外の中間層207表面は第1の光電変換層205の凹凸形状を引き継いだ凹凸形状以外は存在しない積層型光電変換装置を以下のように作製した。

実施例38〜47と同様にして、第1の光電変換層205まで形成した後、第1の光電変換層205の上にマグネトロンスパッタリング法により基板温度200℃で、酸化亜鉛を厚さ100nmになるように形成し、開口部を有するフォトリソを中間層207上に形成したのち、実施例38〜47と同様の塩酸水溶液を用いてエッチングを行った。このようにして得られた開口部208を有する中間層207の表面形状を詳細に調べるため、光学顕微鏡および原子間力顕微鏡により表面形状を観察した。その結果、中間層207には第1の光電変換層205が露出した開口部208が点在していること、および、開口部208以外の中間層207表面上にはエッチングによる新たな凹凸は形成されていない事が明らかになった。従って、フォトリソを用いてエッチングにより他の表面形状を変化させることなく開口部208のみを選択的に形成できたといえる。また開口率は38%であった。

[0298] 次に、中間層207上に、実施例38〜47と同じ方法で第2の光電変換層209及び裏面電極層211を形成した。以上の工程により、透光性基板201側から光を入射する積層型光電変換装置を作製した。

このようにして得られた本実施例38〜47および、比較例7〜8、実施例48の積層型光電変換装置について、AM1.5(100mW/cm²)照射条件下におけるセル面積1cm²の電流-電圧特性を測定した。その結果得られた変換効率を表6にまとめて記し、特に、短絡電流密度の開口率依存性を図20及び図21に示した。図20及び図21において、(□)は比較例7について、(●)は実施例38〜47について、(△)は比較例8についてのデータを示す。

[0299] [表6]

	初期膜厚 (nm)	エッチング 時間 (s)	開口率 (%)	短絡電流密度 (mA/cm ²)	開放端電圧 (V)	曲線因子	光電変換効率 (%)
比較例 7	100	0	0	11.4	1.37	0.71	11.1
実施例 38	170	10	0.5	11.6	1.37	0.71	11.3
実施例 39	200	20	4	11.8	1.37	0.71	11.5
実施例 40	230	30	8	12.1	1.37	0.71	11.8
実施例 41	260	40	16	12.8	1.37	0.71	12.4
実施例 42	290	50	25	13.2	1.37	0.71	12.8
実施例 43	320	60	38	13.3	1.37	0.71	12.9
実施例 44	350	70	50	13.2	1.37	0.7	12.6
実施例 45	380	80	63	12.7	1.36	0.7	12.1
実施例 46	410	90	78	12.3	1.36	0.69	11.5
実施例 47	430	100	90	11.9	1.36	0.69	11.2
比較例 8	0	0	100	11.2	1.34	0.68	10.2
実施例 48	100		38	12.9	1.37	0.71	12.5

[0300] 2-4. 実施例38-47および、比較例7-8、実施例48に関する考察

まず、酸化亜鉛の初期膜厚とエッチング時間について考える。中間層207はエッチング後の平均膜厚が100nmではほぼ一定になるように、エッチング前の初期膜厚が薄い場合はエッチング時間を短く、エッチング前の初期膜厚が厚い場合はエッチング時間を長くして調節し、作製した。

その結果、図20によると、開口率が小さい場合、短絡電流密度は開口率の増加と

共に増加する。開口率が40〜50%程度になると、短絡電流密度の増加は止まり、極大を形成する。さらに、開口率が50%より大きくなると、短絡電流密度は、減少し始める。この結果から、開口率が50%までは開口率が増加するに従い、長波長光が中間層207を効率的に透過し、第2の光電変換層209において光電変換に寄与するため、短絡電流は増加していくが、開口率が50%を超えると中間層207での反射効果が低下し、第1の光電変換層205において光電変換に寄与する光が減少するため、短絡電流密度が減少していくと考えられる。また、表6より、開放端電圧および曲線因子は、開口率0.5%〜90%の範囲で従来よりも高い短絡電流密度が得られていることがわかる。以上より、光電変換効率は短絡電流密度とほぼ同様の傾向を示すことが明らかになった。

[0301] また、実施例43と実施例48を比較すると開口率は38%で同じであるが、実施例43では中間層207表面上に凹凸207aが存在するため、光散乱・屈折等の光閉じ込め効果により、第1の光電変換層205及び第2の光電変換層209の両方において発生する光電流値をそれぞれ向上させることができ、実施例48よりも高い短絡電流が得られていると考えられる。

したがって、積層型光電変換装置の光電変換効率を向上させるためには、開口率を0.5〜90%の範囲にすることが好ましい。さらに、開口率を16〜63%の範囲にすると、より高い光電変換効率が得られるため好ましい。

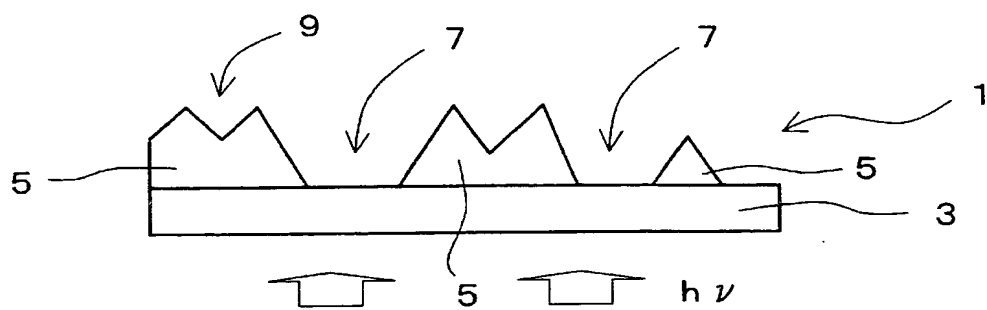
これらの効果より、開放端電圧および形状因子をほとんど低下させることなく短絡電流密度を大きく向上させることができ、もって光電変換効率を向上させることができたと考えられる。

請求の範囲

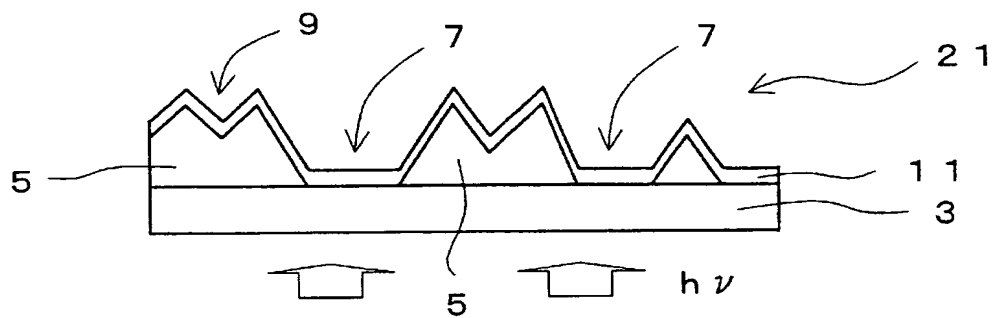
- [1] 基板の少なくとも一部の表面領域上に形成された第1の透明導電層を備え、第1の透明導電層は、基板を露出させる少なくとも1つの開口部を有する光電変換装置用基板。
- [2] 第1の透明導電層は、その表面上に凹凸を有する請求項1に記載の基板。
- [3] 第1の透明導電層の開口率が0.8〜37%であり、かつ、開口部の平均半径が3.13 μm 以下である請求項1に記載の基板。
- [4] 第1の透明導電層は、そのシート抵抗が5〜25 Ω/\square である請求項1に記載の基板。
- [5] 第1の透明導電層上に、第1の透明導電層の開口部を被覆する第2の透明導電層をさらに備える請求項1に記載の基板。
- [6] 第2の透明導電層は、その膜厚が、第1の透明導電層より薄い請求項5に記載の基板。
- [7] 第2の透明導電層は、その膜厚が、10〜100nmである請求項5に記載の基板。
- [8] 第1及び第2の透明導電層は、その合成されたシート抵抗が5〜25 Ω/\square である請求項5に記載の基板。
- [9] 第1の透明導電層のヘイズ率が65%以上であり、かつ、基板及び第1の透明導電層を通過する光の透過率が78%以上である請求項1に記載の基板。
- [10] 第1の透明導電層上に、第1の透明導電層の開口部を被覆する第2の透明導電層をさらに備え、第1及び第2の透明導電層は、その合成されたシート抵抗が5〜25 Ω/\square である請求項9に記載の基板。
- [11] 請求項1に記載の基板上に、光電変換層と、裏面電極層とがこの順で積層されている光電変換装置。
- [12] 請求項1に記載の基板上に、複数の光電変換層と、裏面電極層とがこの順で積層され、隣接する2つの光電変換層の少なくとも1組に挟持された第1の中間層を備える積層型光電変換装置。
- [13] 第1の中間層は、第1の中間層を挟持する1組の光電変換層が互いに接触するような、少なくとも1つの開口部を有する請求項12に記載の装置。

- [14] 第1の中間層とその上の光電変換層との間に、第1の中間層の開口部を被覆する第2の中間層をさらに備える請求項13に記載の装置。
- [15] 第2の中間層は、その膜厚が、第1の中間層より薄い請求項14に記載の装置。
- [16] 複数の光電変換層を重ねて備え、隣接する少なくとも1組の光電変換層は、中間層を挟持し、中間層は、少なくとも1つの開口部を有し、中間層を挟持する1組の光電変換層は、前記開口部を介して互いに接触する積層型光電変換装置。
- [17] 開口部が島状である請求項16に記載の装置。
- [18] 中間層は、少なくともその一部が島状に形成されている請求項16に記載の装置。
- [19] 中間層は、その表面に凹凸を有する請求項16に記載の装置。
- [20] 中間層を挟持する1組の光電変換層の一方は、他方よりも大きな禁制帯幅を有する請求項16に記載の装置。
- [21] 中間層を挟持する1組の光電変換層の一方は、水素化アモルファスシリコンからなり、他方は、水素化微結晶シリコンからなる請求項20に記載の装置。
- [22] 中間層の開口率が0.5〜90%である請求項16に記載の装置。
- [23] 中間層の開口率が16〜63%である請求項16に記載の装置。
- [24] 中間層は、その平均膜厚が5〜500nmである請求項22又は23に記載の装置。

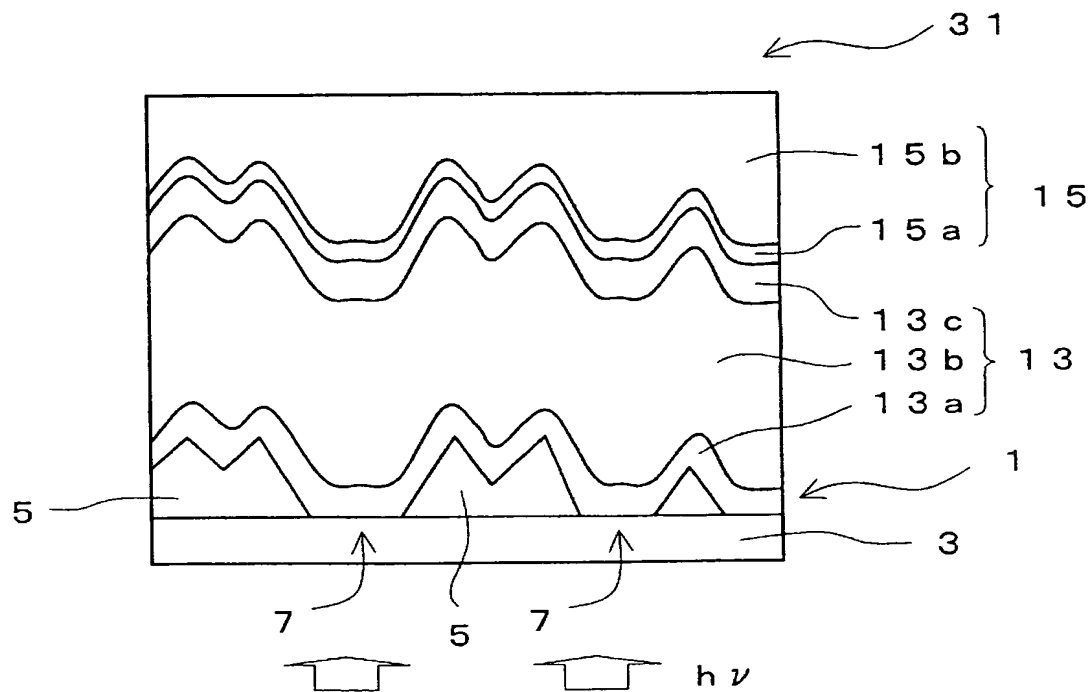
[図1]



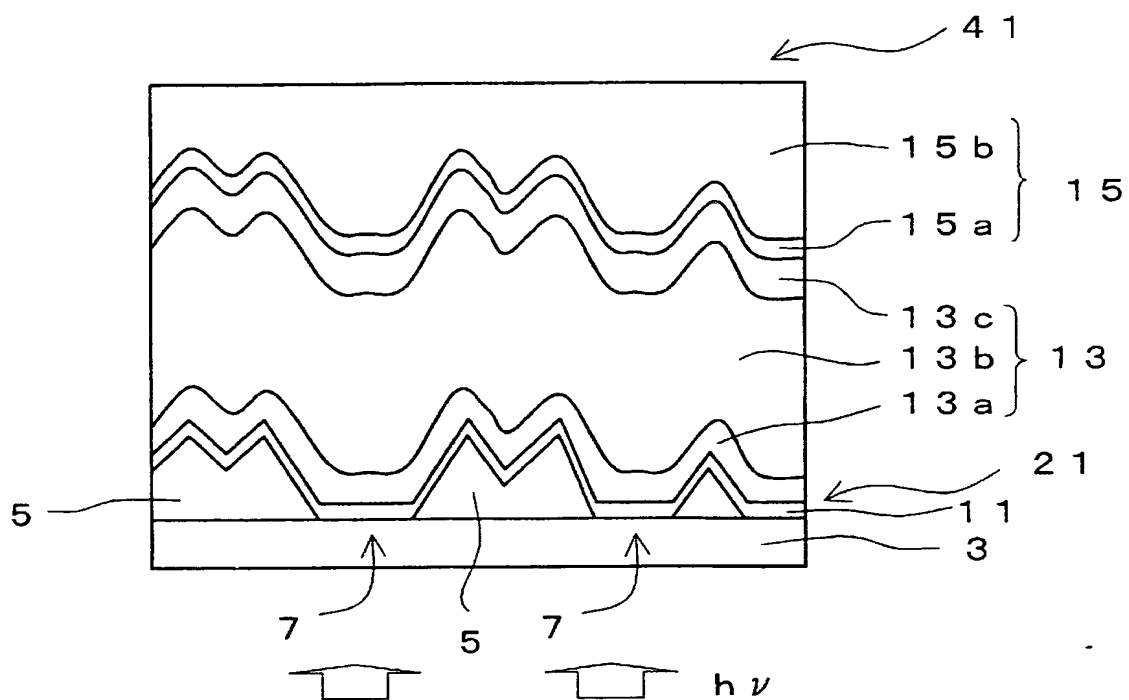
[図2]



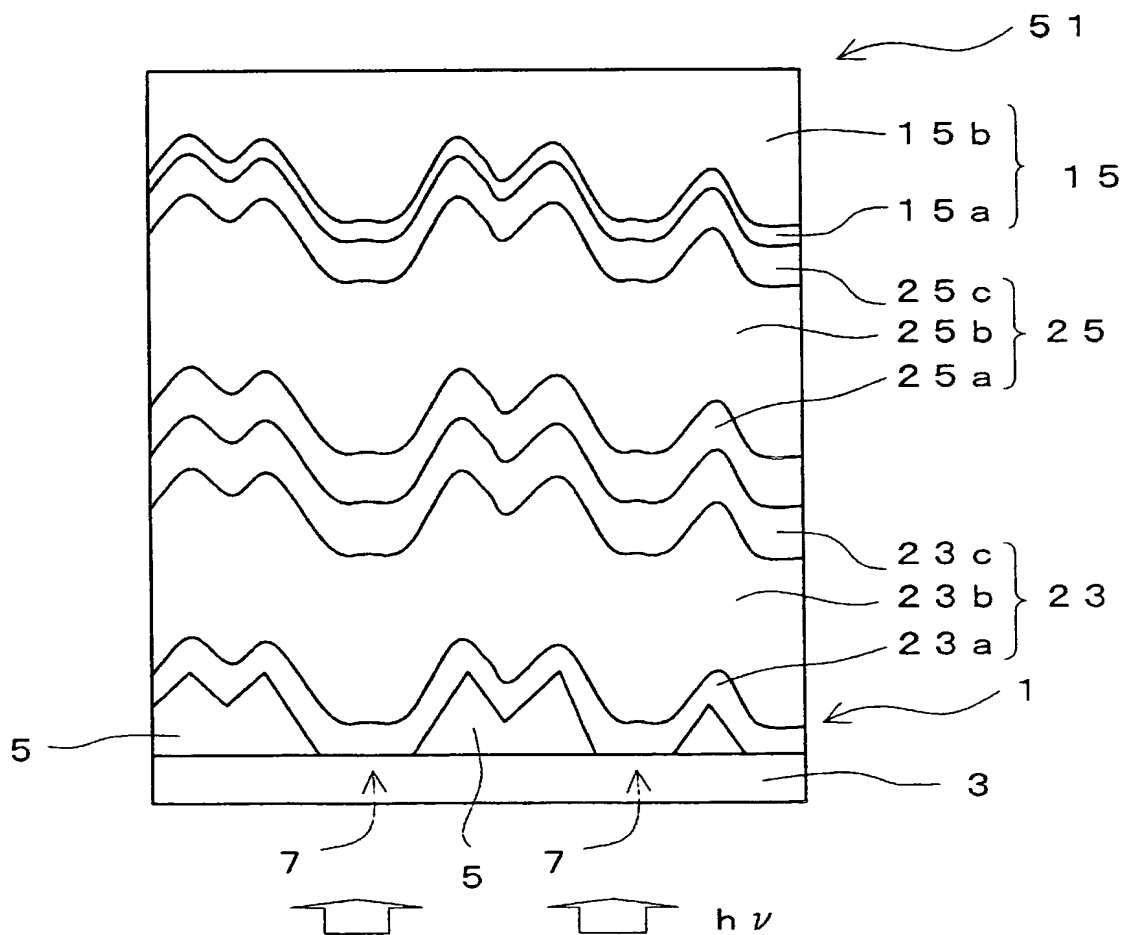
[図3]



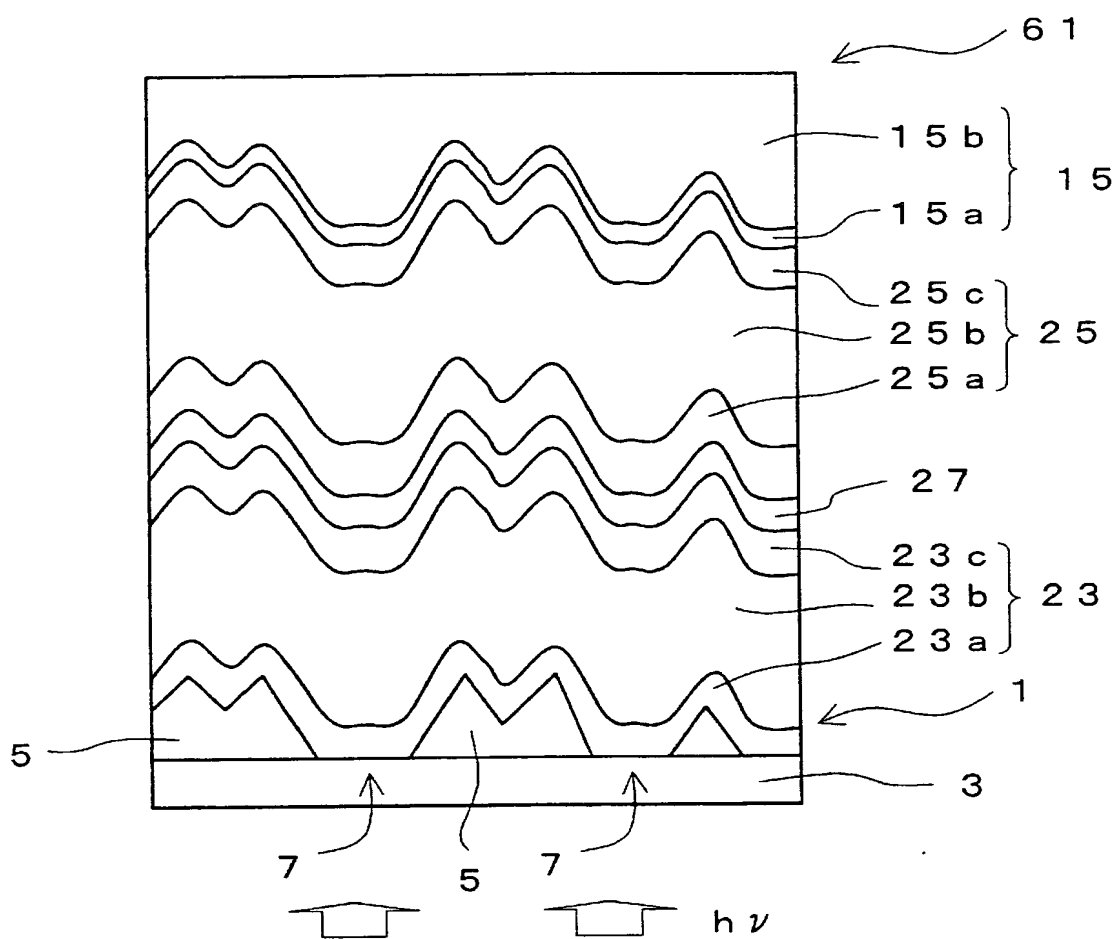
[図4]



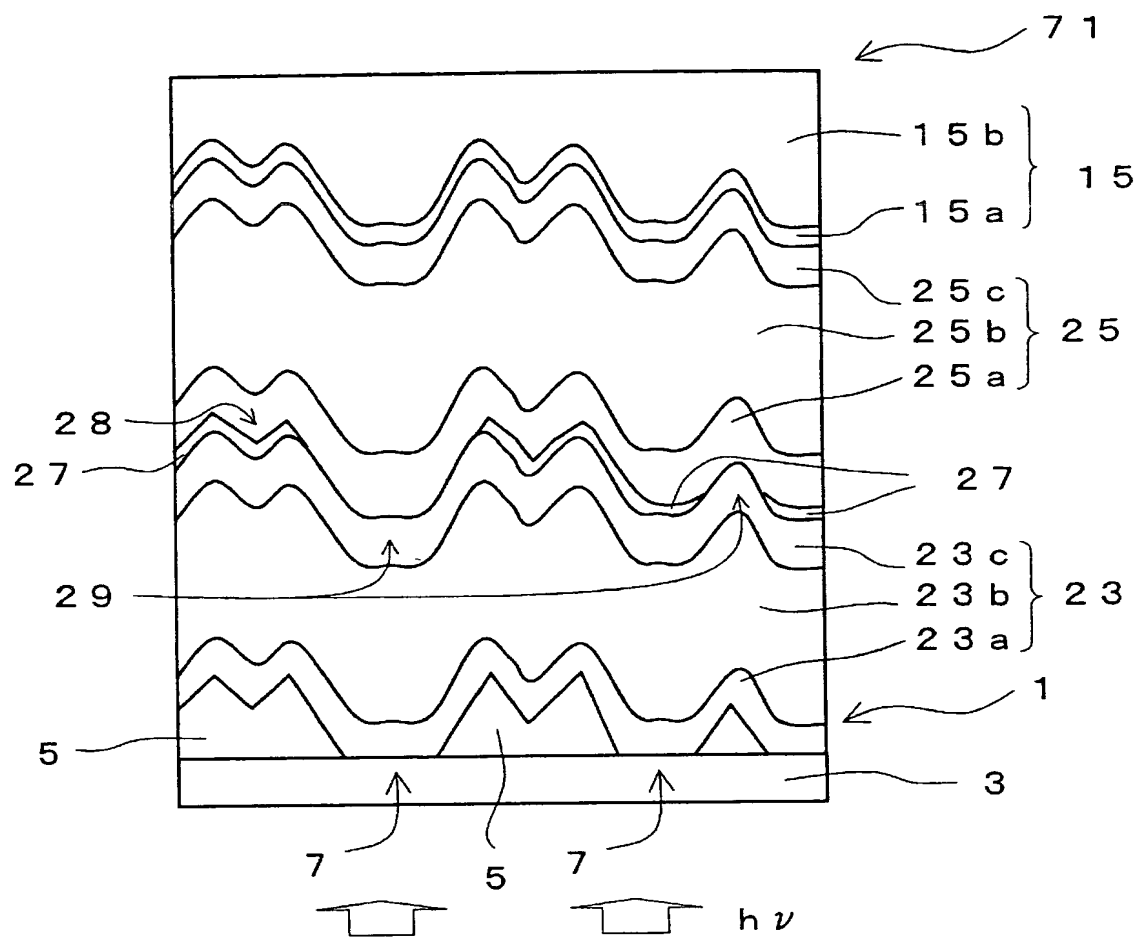
[図5]



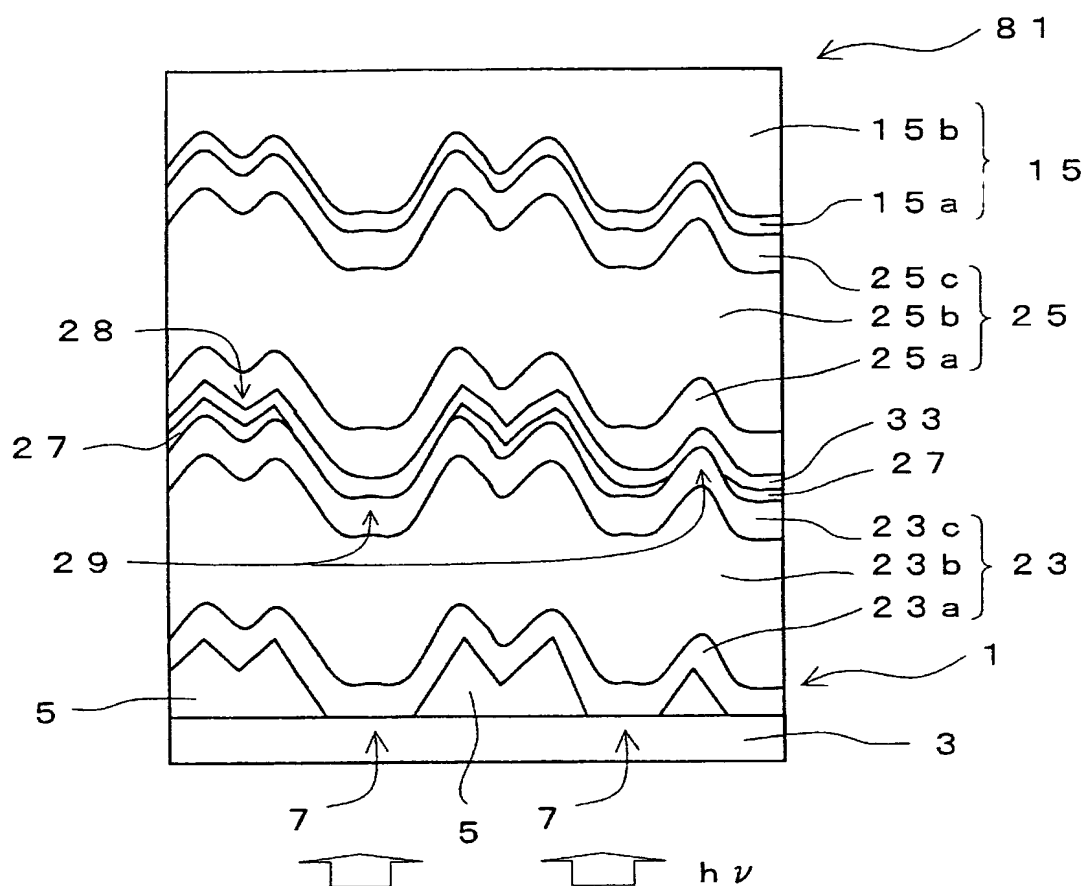
[図6]



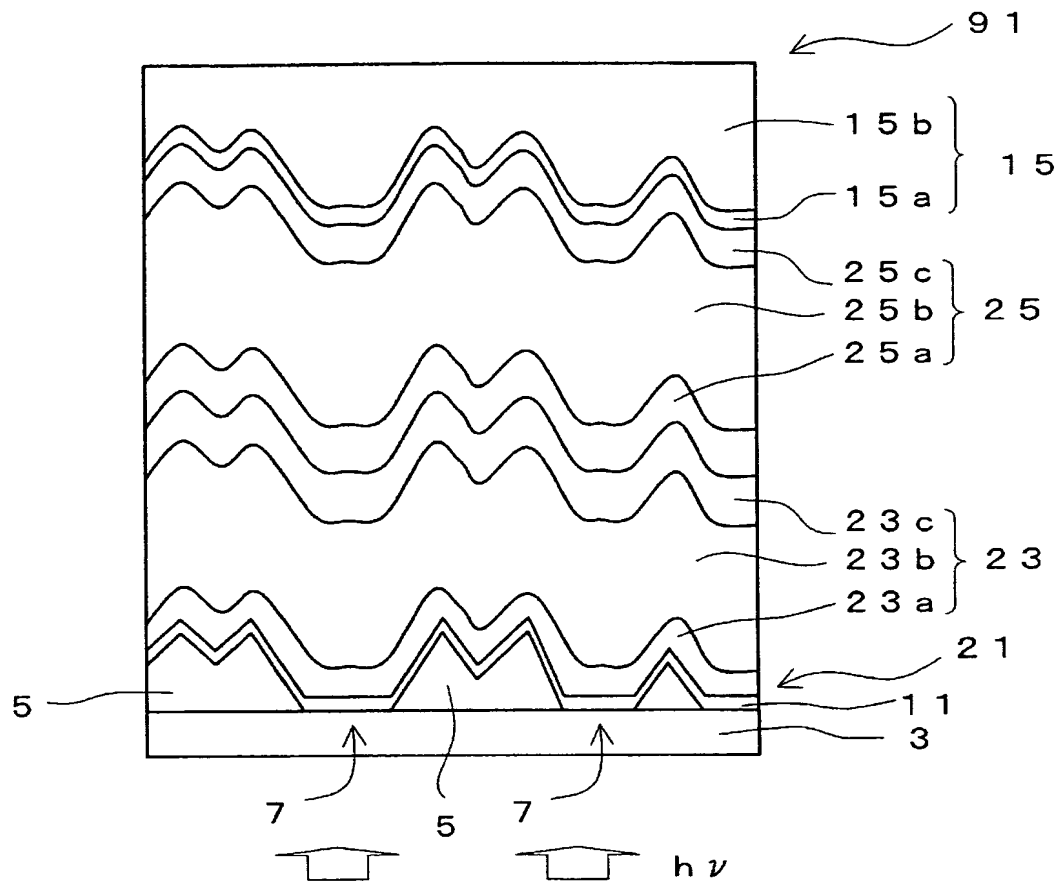
[図7]



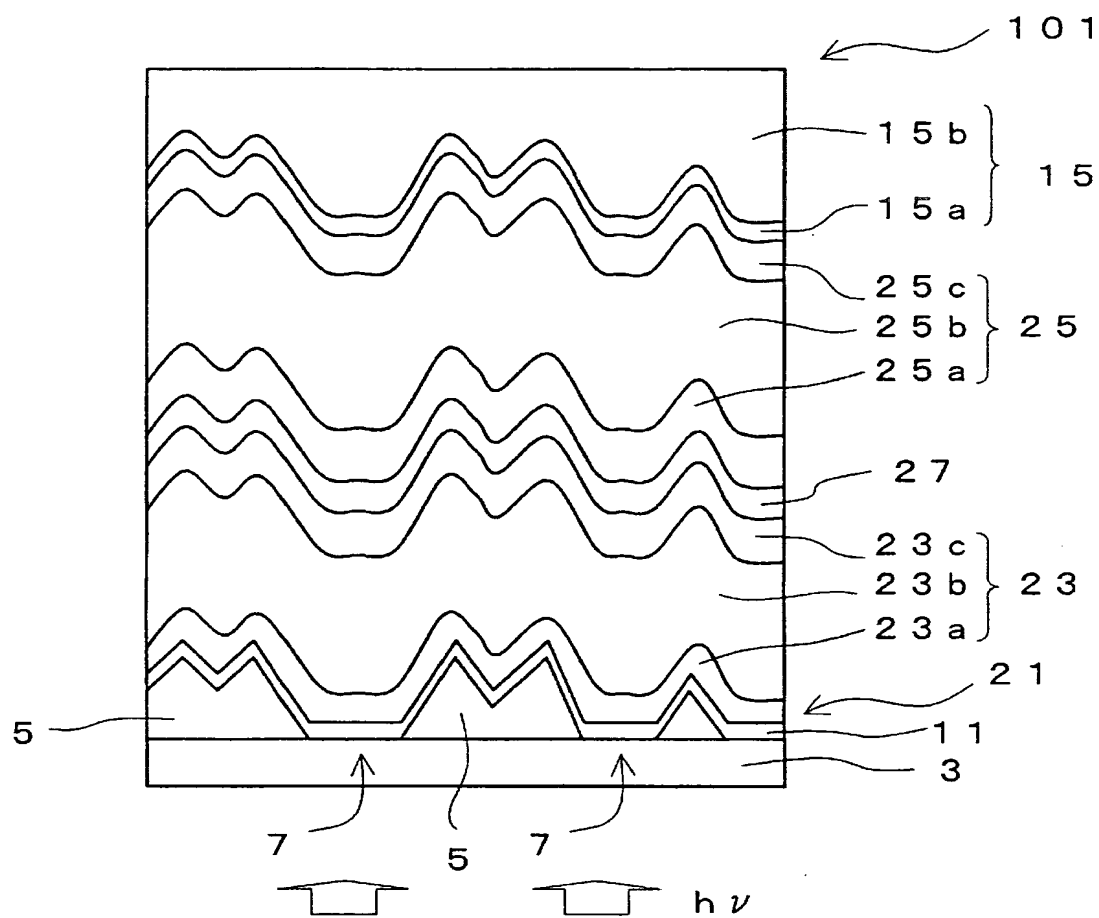
[図8]



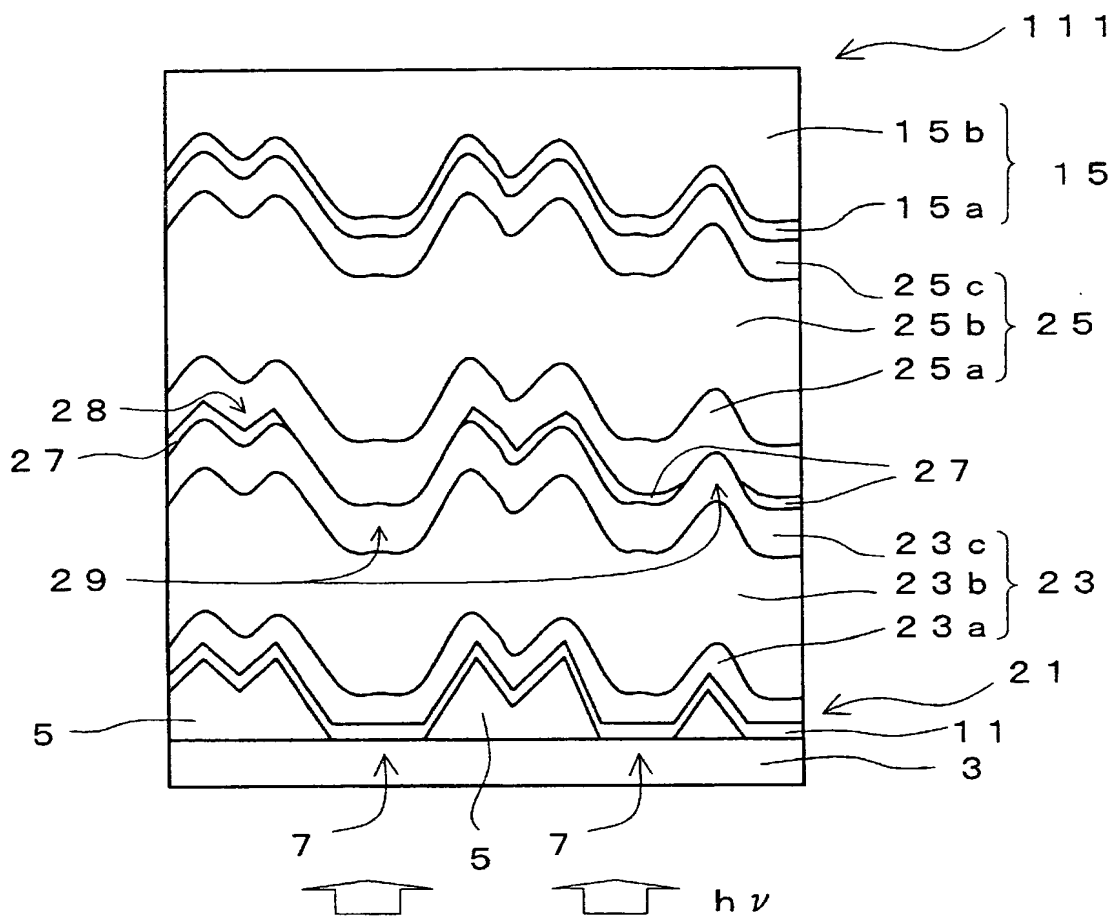
[図9]



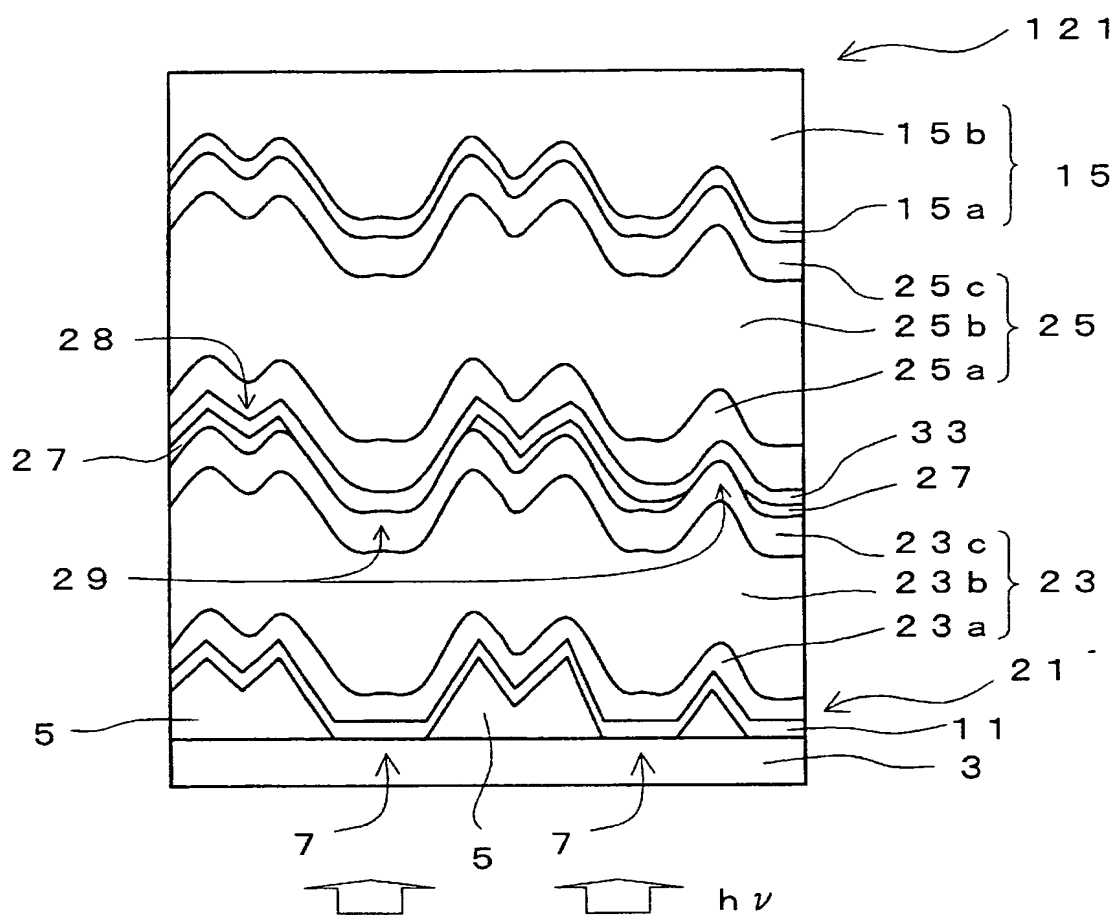
[図10]



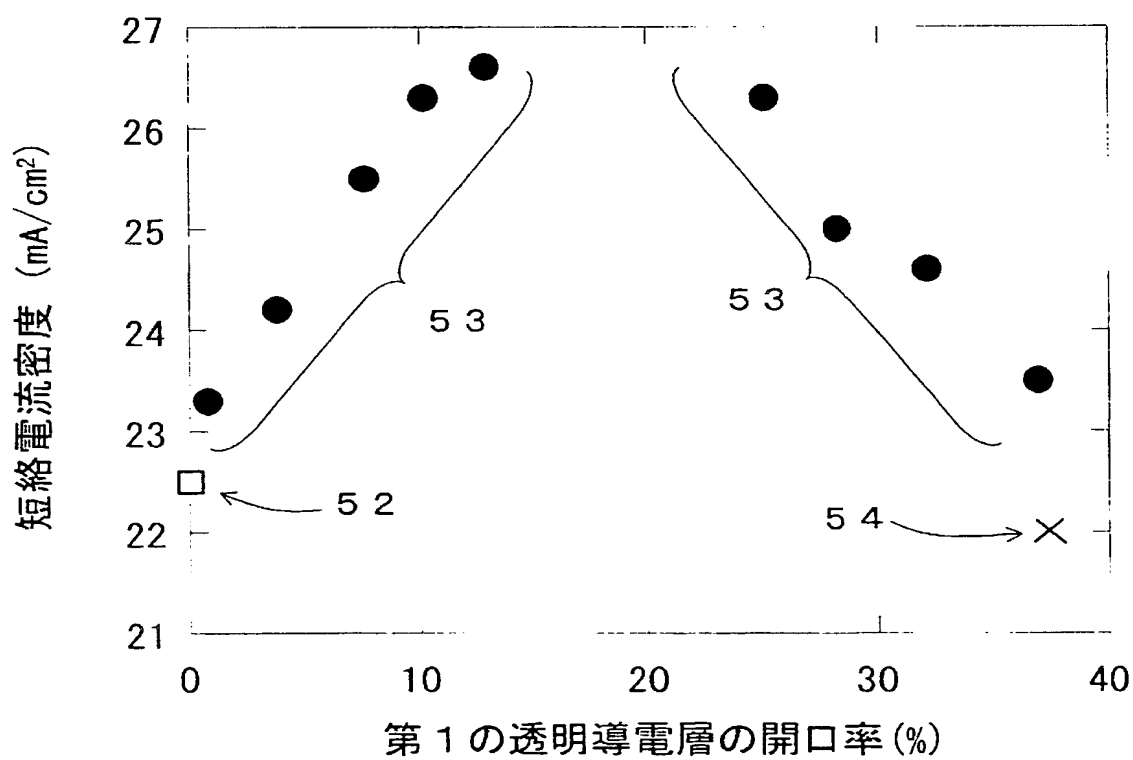
[図11]



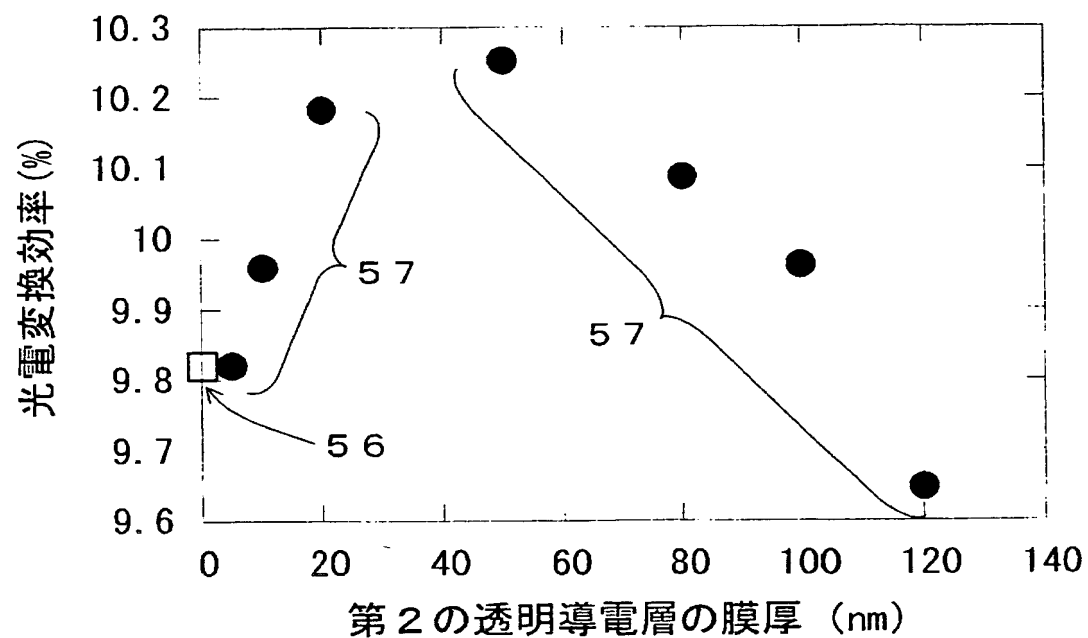
[図12]



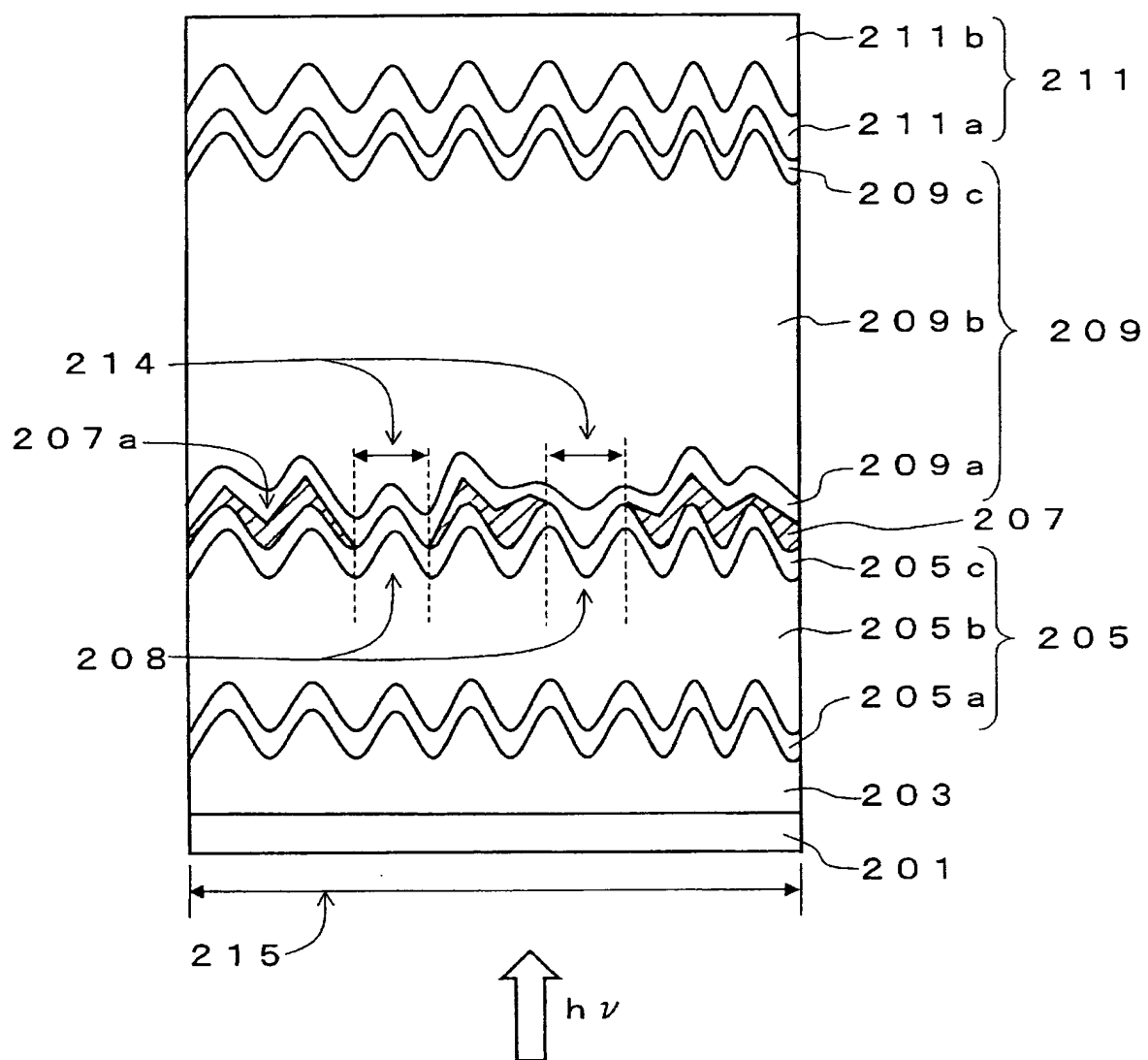
[図13]



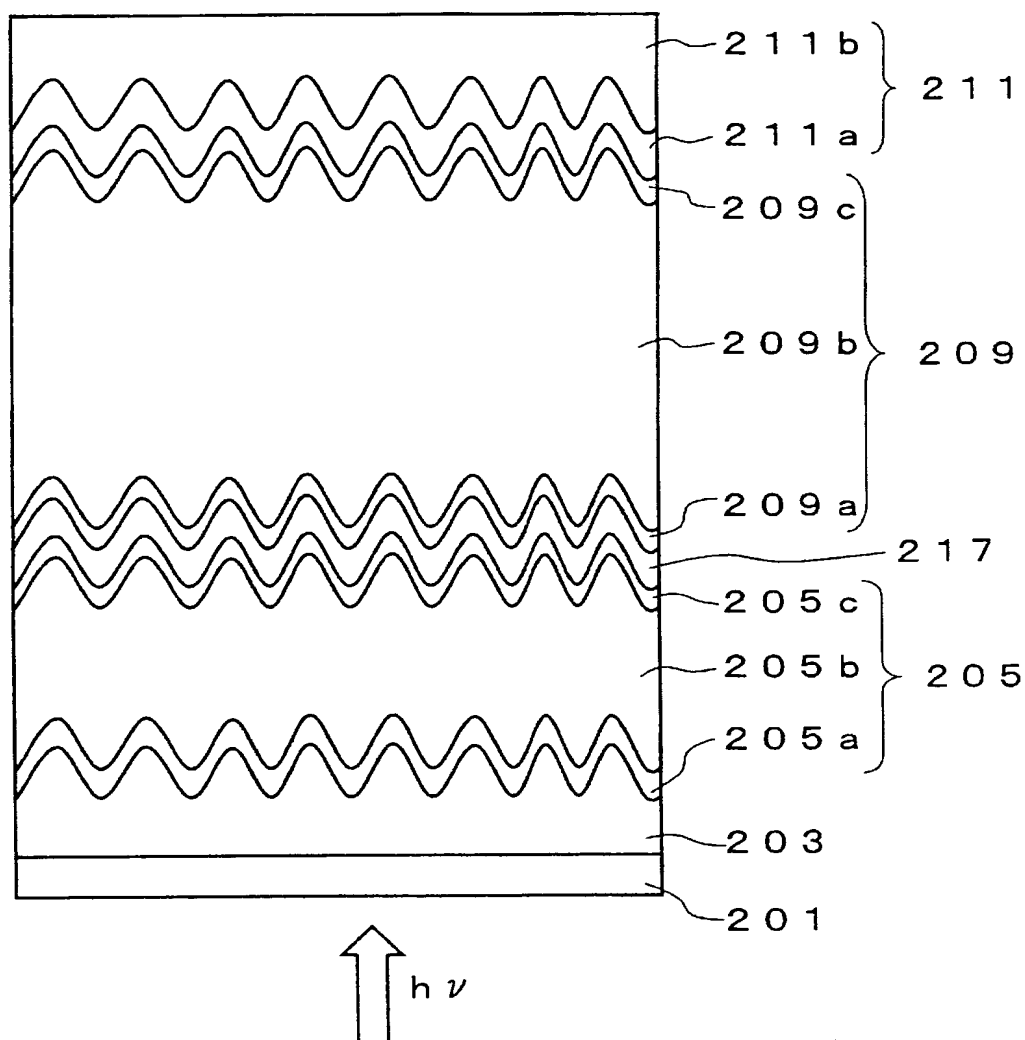
[図14]



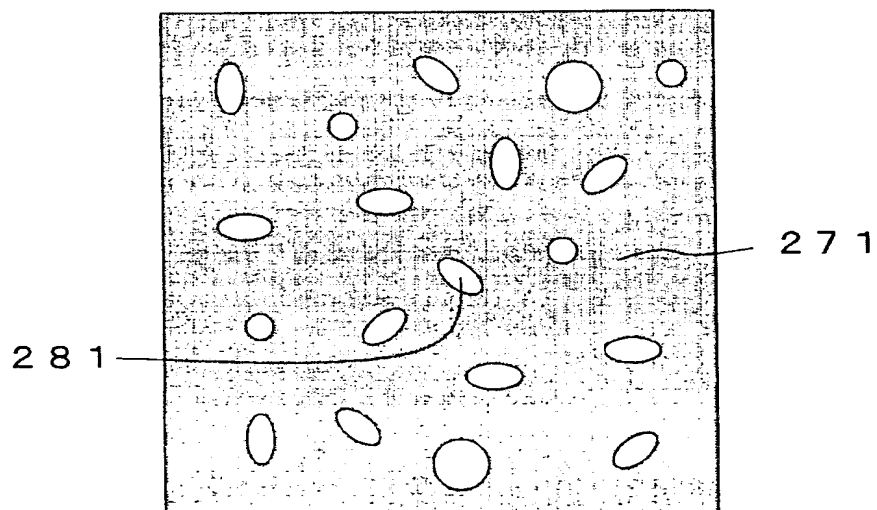
[図15]



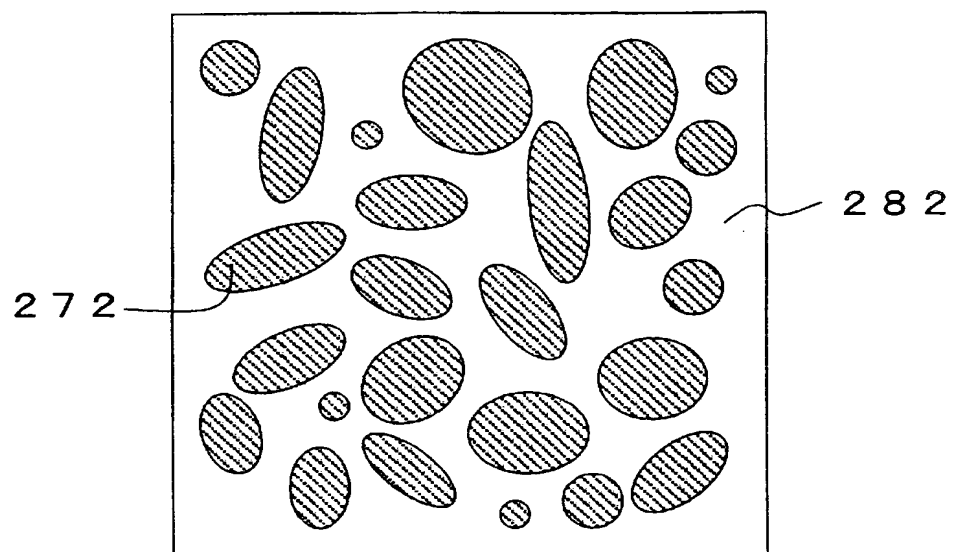
[図16]



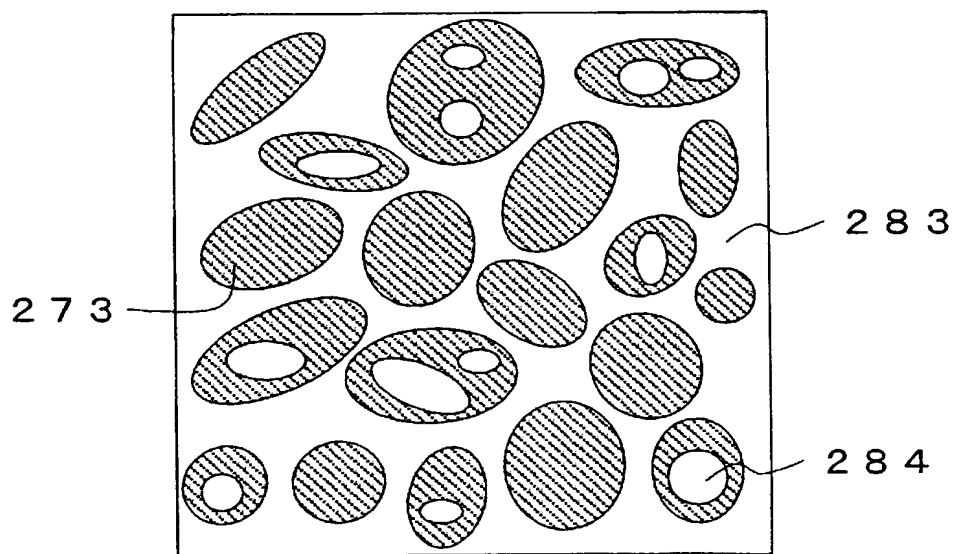
[図17]



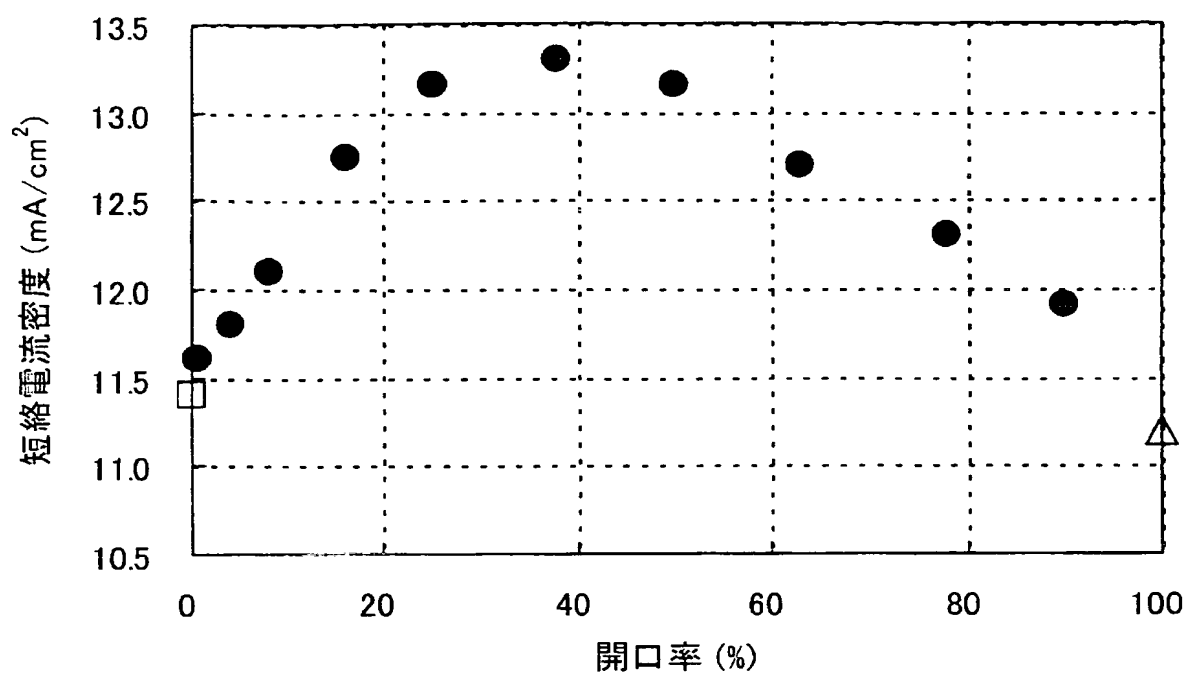
[図18]



[図19]



[図20]



[図21]

